JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

110/92-65

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 454.

MIT 1 TAFEL.

1927

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1927.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 454. Bandes.

	Seite
Walter Madelung, Erwin Reiss† und Eugen Herr, Metallorganische Synthesen von Triphenylamin- und Triphenylmethanderivaten	1
Walter Madelung, Erwin Reiss† und Eugen Herr, Über die blauen Anlagerungsverbindungen substituierter Triphenylamine und ihren Zusammenhang mit den durch oxydierende Einwirkung auf Di- und Triphenylamine entstandenen blauen Verbindungen	7
Alexander Schönberg, Über die Einwirkung Grignardscher Lösungen auf aromatische Thioketone	37
Alexander Schönberg und Otto Schütz, Beziehung zwischen Konstitution und Wärmebeständigkeit organischer Verbindungen. Über die thermische Zersetzung der Mercaptole .	47
L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. I. (Mit 4 Figuren auf Tafel I) . . .	54
Ludwig Anschütz, Über aromatische Abkömmlinge der Phosphorsäure und der hypothetischen Ortho-phosphorsäure $P(OH)_5$, insbesondere Verbindungen mit phosphorhaltigen Heterocyclen	71
K. Fries, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphtalin	121
Berichtigungen	324

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, L. 71.
Cholnoky, L. v. siehe L. Zechmeister.
Fries, K. 121.
Herr, E. siehe W. Madelung.
Madelung, W., E. Reiss † und E. Herr 1. 7.
Reiss †, E. siehe W. Madelung.
Schönberg, A. 37.
Schönberg, A. und O. Schütz 47.
Schütz, O. siehe A. Schönberg.
L. Zechmeister und L. v. Cholnoky 54.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

454. Band

[Mitteilungen
aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

Metallorganische Synthesen von Triphenylamin- und Triphenylmethanderivaten;

von *Walter Madelung, Erwin Reiss* † und *Eugen Herr.*

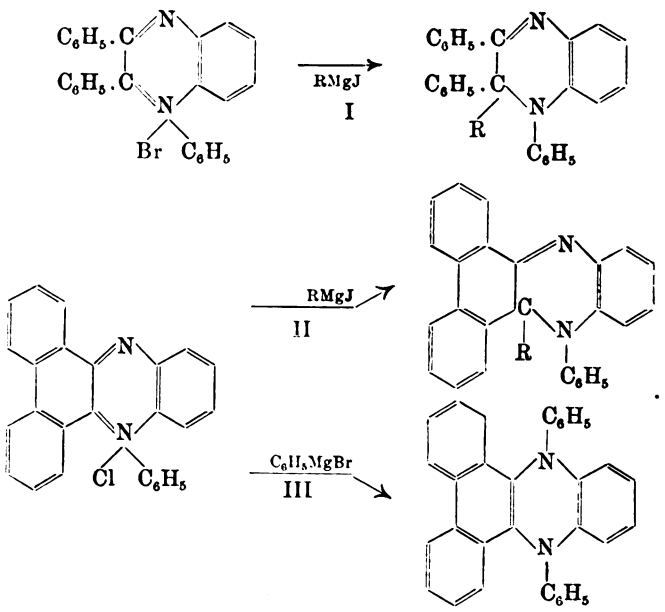
(Eingelaufen am 8. Februar 1927.)

Wenn man Grignardlösungen auf solche Salze organischer Verbindungen einwirken läßt, die durch Alkali in Pseudobasen übergehen, so entstehen neue Körper, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz des Hydroxyls gegen einen Kohlenwasserstoffrest herleiten. Wir verdanken diese Erkenntnis Martin Freund, dessen mit mehreren Mitarbeitern durchgeführte Untersuchungen[1]) sich im wesentlichen auf Chinolinium, Isochinolinium-, Acridiniumsalze und Farbsalze der Triphenylmethanreihe wie Krystallviolett und Brillantgrün erstrecken.

Freund und Richard haben in den Kreis dieser Untersuchungen auch Azoniumverbindungen hereingezogen, nämlich die durch Kondensation von Benzil und Phenanthrenchinon mit o-Amidodiphenylamin erhältlichen Stilbazonium- und N-Phenylphenanthrazoniumsalze. Sie erhielten mit Methyl-, Äthyl-, und Benzylmagnesiumhaloiden gelbe Verbindungen, die ihrer Erwartung entsprechend den Charakter von Pseudobasen besaßen und rote Salze lieferten. Sie geben ihnen die in den Reaktionsgleichungen I und II benutzten Konstitutionsformeln.

[1]) B. 37, 4666, 4679 (1904); 42, 1101, 1747 (1909).

Digitized by Google



Mit Phenylmagnesiumbromid dagegen entstand aus dem auch als Flavindulin bekannten Farbstoff N-Phenylphenanthrazoniumchlorid eine Verbindung von ganz anderem Typus, nämlich eine farblose, nicht zur Salzbildung befähigte Verbindung, in der ein Phenylrest an den Stickstoff getreten ist und die die Autoren als N,N_2-Diphenyldihydro-phenanthrophenazin bezeichnen (Gleichung III). In eine analoge Verbindung vermag sich das nach Reaktionsgleichung II entstandene Benzylderivat beim Erhitzen umzulagern.

Da nun die Salze der Indamine als diesen in den benutzten Formeln als orthochinoid aufgefaßten Verbindungen ganz analoge parachinoide Verbindungen erscheinen[1]), haben

[1]) Die übliche ortho-, bzw. parachinoide Auffassungs- und Formulierungsweise, die die nach der Art der Atomverkettung symmetrischen Ionen solcher Salze unsymmetrisch erscheinen läßt und bei tatsächlich unsymmetrischem Aufbau zu Isomerien führen sollte, die nie beobachtet worden sind, erscheint uns bei ihnen ebenso wie in den analogen Fällen der Indophenolsalze, der Thiazonium- und Oxazoniumsalze nicht sehr befriedigend. Wir bevorzugen für sie wie für die Triphenylmethan-, Xanthonium- und Acridoniumsalze die Komplex-

Digitized by Google

wir es auf der Suche nach einer geeigneten Darstellungsmethode aminosubstituierter Triphenylamine (vgl. folgende Mitteilung) versucht diese Synthese auf das einfachste peralkylierte Indaminsalz, das Bindschedlersche Grün, zu übertragen. Wir erhielten dabei tatsächlich das erwartete disubstituierte Triphenylamin, nämlich das *p_2-Tetramethyldiaminotriphenylamin* in befriedigender Ausbeute, so daß wir diese Methode als Darstellungsmethode zwecks eingehenderer Untersuchung der in mehrfacher Hinsicht interessanten Eigenschaften dieser Verbindung benutzen konnten.

Die interessantesten bei Einwirkung oxydierender Agenzien auftretenden Erscheinungen sollen im Zusammenhang mit ähnlichen des unsubstituierten Triphenylamins in der folgenden Mitteilung, die übrigen Eigenschaften im experimentellen Teil beschrieben werden.

Im Hinblick auf den Vergleich der von Freund und Richard beobachteten Bildungsweise des N_1,N_2-Diphenyldihydrophenanthraphenazins mit der des p_2-Tetramethyldiaminotriphenylamins ist es bemerkenswert, daß es auch uns nur mit Phenylmagnesiumbromid gelungen ist, einen organischen Rest zur Vereinigung mit dem zentralen Stickstoff zu bringen. Mit Alkyl- und Benzylmagnesiumhaloiden reagiert das Bindschedlersche Grün zwar ebenso heftig wie mit Phenylmagnesiumbromid, indem es unter Entwicklung erheblicher Reaktionswärme beim Eintragen in die Grignardlösung entfärbt wird. Beim Aufarbeiten zeigte sich aber, daß in diesen Fällen nicht ein organischer Rest, sondern Wasserstoff an den Stickstoff getreten war unter Bildung des Leukoderivates, also eines substituierten Diphenylamins. Das ist nur erklärbar, wenn man die pri-

---

auffassung bzw. Komplexformeln, z. B. $[N(C_6H_4NR_2)_2]^{\cdot}X'$, $[N(C_6H_4O)_2]^{\cdot}x'$,

$$\left[N\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}NR\right]^{\cdot}X',$$

indem wir die an anderer Stelle (vgl. Madelung, J. pr. [2] **111**, 100 (1925) und **114**, 1 (1926) angeführten Gesichtspunkte auch für sie gelten lassen.

Digitized by Google

märe Anlagerung des Magnesiums der Grignardverbindung an den Stickstoff annimmt. Mit Benzylmagnesiumchlorid entstand dann auch eine sehr erhebliche Menge Dibenzyl. Als Nebenreaktion tritt die Bildung des Leukoderivates allerdings auch bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Bindschedlers Grün auf.

Um zu untersuchen, wie weit die Reaktion sich verallgemeinern läßt, wurde auch Methylenblau mit Phenylmagnesiumbromid behandelt. Es konnte aber nur ganz im Anfang des Eintragens dieses Farbsalzes die Andeutung einer Reaktion festgestellt werden, im weiteren blieb auch bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Grignardlösung das Farbsalz ungelöst und unverändert.

Freund und Mitarbeiter haben bei ihrer Beschreibung der Einwirkung von Grignardlösungen auf Farbsalze der Triphenylmethanreihe nur die von Methyl-, Äthyl- und Benzylmagnesiumhaloiden beschrieben. Da das Phenylmagnesiumbromid in den oben genannten Fällen ein von diesen Verbindungen unterschiedliches Verhalten zeigt, wurden die Versuche mit Phenylmagnesiumbromid auch auf diese Farbsalze ausgedehnt. Krystallviolett und Malachitgrün zeigen nun tatsächlich gegenüber dem Phenylmagnesiumbromid ein von dem gegen aliphatische Grignardlösungen abweichendes Verhalten. Sie lösen sich zwar wie in diesen unter Entwicklung von Reaktionswärme, während sie in Äther sonst vollkommen unlöslich sind. Die Lösungen haben aber die Farbe des Farbsalzes und beim Aufarbeiten konnten diese unverändert zurückgewonnen werden. Es entsteht also augenscheinlich nur eine additionelle Verbindung ohne Bildung einer neuen CC-Bindung.

Da die Ursache dieses Versagens auch in dem bekannten, wohl auf räumliche Hinderung zurückführbaren Widerstand von Triphenylmethanderivaten gegen ihren Übergang in solche des Tetraphenylmethans gesucht werden konnte, wurde ein dem Malachitgrün analoges Diphenylmethanderivat, nämlich das blaue Chlorzinkdoppelsalz, aus Tetramethyldiaminobenzhydrol der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid unterworfen. Diese Verbindung reagierte

Digitized by Google

jetzt ebenso, wie es Freund für die Farbsalze der Triphenylmethanreihe bei Anwendung aliphatischer Grignardlösungen beobachtet hatte. Unter Auftreten erheblicher Reaktionswärme entsteht eine farblose Lösung und beim Aufarbeiten erhält man in guter Ausbeute Leukomalachitgrün.

Experimenteller Teil.

p_2-Tetramethyldiaminotriphenylamin.

Für die glatte Umsetzung des Bindschedlerschen Grüns ist, abgesehen von der Reinheit, Trockenheit und dem feinen Verteilungszustand der Verbindung die Form wichtig, in der die Verbindung angewandt wird. Bekannt sind zwei Formen, nämlich die ursprünglich von Bindschedler beschriebene und durch Analyse als neutrales Chlorzinkdoppelsalz festgestellte Form und die von Wieland beschriebene, in Wasser leichter lösliche Form, von der es noch ungewiß ist, ob sie ein saures Salz oder eine zweite Modifikation des normalen Zinkdoppelsalzes darstellt. Nur die normale, von Bindschedler beschriebene Modifikation, die sich von der zweiten durch ihren schönen Kupferglanz auszeichnet, hat sich für die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid als geeignet erwiesen.

In eine auf die übliche Weise dargestellte, die Grignardverbindung etwas im Überschuß enthaltende Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Äther trägt man unter guter Kühlung und dauerndem Rühren das Bindschedlersche Grün in kleinen Portionen ein. Der Farbstoff löst sich unter Aufzischen und Entwicklung erheblicher Reaktionswärme zu einer bräunlichen Lösung. Nach Beendigung der Reaktion gießt man auf Eiswasser und gibt reichlich Ammoniak zu, um die Hauptmenge des sich ausscheidenden Zinkhydroxyds in Lösung zu bringen. Die hierbei störend wirkende Autoxydation der als Nebenprodukt entstehenden sekundären Base wird durch Zugabe von etwas Natriumhydrosulfit zurückgedrängt. Bei dem hierauf folgenden Ausschütteln mit Äther stört die Emulsionsbildung durch das entstandene Magnesiumhydroxyd. Man schüttelt den bei vier- bis fünffachem Ausäthern gesammelten Äther mit geglühtem Kaliumcarbonat, destilliert den Äther ab und nimmt den Rückstand in wenig Alkohol auf, woraus sich

Digitized by Google

die Base alsbald in Blättchen ausscheidet. Zur völligen Reinigung wurde sie meist aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält die Base so in schönen silberglänzenden Blättern, doch wurden auch Nadeln beobachtet. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Die Ausbeute beträgt 15 bis 20 Proc. des angewandten Grüns.

Als Nebenprodukt ihrer Darstellung konnte neben Diphenyl in einigen Fällen die Leukobase des Bindschedlerschen Grüns isoliert werden.

Die Base löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin.

0,1147 g Subst.: 0,3548 g CO_2, 0,0788 g H_2O, — 0,1521 g Subst.: 17,4 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{22}H_{25}N_3$	Ber.	C 79,70	H 7,61	N 12,69
	Gef.	„ 79,61	„ 7,69	„ 12,92.

Mit *Überchlorsäure* erhält man ein in Wasser schwer lösliches in langen Nadeln krystallisierendes Salz, das sich an der Luft bald grau färbt.

0,1896 g Subst.: 0,1009 g AgCl.

$C_{22}H_{25}N_3\ (HClO_4)_2$ Ber. Cl 13,33 Gef. Cl 13,17.

Aus der Lösung der Verbindung in Methyljodid krystallisiert ein *Jodmethylat*, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 180° unter Zersetzung schmilzt.

0,1172 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 737 mm). — 0,1625 g Subst.: 0,0814 g AgJ.

$C_{22}H_{25}N_3(CH_3J)$	Ber.	N 8,88	J 26,82
	Gef.	„ 9,00	„ 27,08.

In entsprechender Weise aus der Leukobase des Bindschedlerschen Grüns (Tetramethyldiaminodiphenylamin) erhaltenes Jodmethylat und Jodäthylat schmilzt bei 212 und 210°.

0,0857 g Subst.: 7,8 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{16}H_{21}N_3(C_2H_5J)$ Ber. N 10,22 Gef. 10,38.

Digitized by Google

Über die blauen Anlagerungsverbindungen substituierter Triphenylamine und ihren Zusammenhang mit den durch oxydierende Einwirkung auf Di- und Triphenylamine entstandenen blauen Verbindungen;

von *Walter Madelung, Erwin Reiss* † und *Eugen Herr.*

Man verdankt H. Wieland[1]) die Kenntnis tieffarbiger blauer Anlagerungsverbindungen p-substituierter Di- und Triphenylamine. Nach seinen Beobachtungen lagern sich verschiedene Verbindungen wie Phosphor- und Antimonpentachlorid aber auch Halogene wie Brom an Tritolylamin, Trianisylamin und Dianisylamin an und aus den tieffarbigen Verbindungen lassen sich die unveränderten Amine zurückgewinnen.

Diese Beobachtungen stehen in naher Beziehung zu ähnlichen[2]), die er bei ditertiären aromatischen Hydrazinen gemacht hatte. Solche ebenfalls in p-Stellung substituierte Hydrazine wie das Tetratolylhydrazin zeigten sich befähigt, die verschiedensten Verbindungen anzulagern unter Bildung intensiv violetter Anlagerungsverbindungen, die bei vorsichtiger Zersetzung das unveränderte Hydrazin zurückentstehen lassen. In analysierter Form gewann Wieland Anlagerungsverbindungen mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Brom, Phosphorpentachlorid, Antimonpentachlorid, ferner ließ sich die Anlagerung von Thionylchlorid, Zinnchlorid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und Zinkchlorid im Reagensglas beobachten, unter den Metallchloriden immer nur mit solchen, die der höchsten Valenzstufe entsprechen.

Die Untersuchungen Wielands am Tritolylamin sind ganz kürzlich von Weitz und Schwechten[3]) fortgeführt worden und diese Autoren haben gezeigt, daß die von

[1]) B. **40**, 4269 u. 4278 (1907); Wieland u. Wecker, B. **43**, 699 (1910).

[2]) B. **40**, 4260 (1907).

[3]) B. **59**, 2307 (1926).

Digitized by Google

Wieland versuchte Deutung der von ihm zuerst gemachten Beobachtungen modifiziert werden muß.

Eine Fortführung der Untersuchungen Wielands in anderer Richtung ist nun das von uns aufgenommene Studium der Eigenschaften des in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen *Tetramethyl-diamino-triphenylamins.* Wir fanden, daß diese Verbindung in ausgesprochenstem Maße zur Bildung tieffarbiger blauer Anlagerungsverbindungen befähigt ist, des weiteren aber, daß alle die blaue Farbe hervorrufenden Stoffe, mit denen sie sich vereinigt als Verbindungen höchster Valenzstufe die Eigenschaften oxydierender Stoffe besitzen, so daß man ohne Kenntnis ihres durch unsere Untersuchungen erwiesenen Charakters als Anlagerungsverbindungen, die bei ihrer Einwirkung entstehenden Produkte bei oberflächlicherer Betrachtung als solche einer tiefergehenden oxydierenden Einwirkung hätte ansehen können.

Wir wollen unsere Auffassung über die Konstitution der aus den parasubstituierten Di- und Triphenylaminen entstehenden farbigen Verbindungen eingehender erst am Schlusse der Beschreibung unserer Versuche darlegen und sie den von Wieland und Weitz entwickelten gegenüberstellen. Wir möchten aber, ehe wir auf die Versuche mit dem Tetramethyldiaminotriphenylamin eingehen, darauf hinweisen, daß unsere Feststellung, nach der die verschiedensten Verbindungen, die man als Oxydationsmittel zu betrachten gewohnt ist, mit der von uns untersuchten Verbindung immer nur zu farbigen Additionsverbindungen geführt haben, bei uns die Vermutung hat entstehen lassen, daß auch die Wirkung oxydierender Stoffe auf das unsubstituierte Di- und Triphenylamin, soweit sie zur Bildung tiefblauer Verbindungen führt, etwas anders beurteilt werden muß, als es bisher geschehen ist.

Die Bildung tiefblauer Verbindungen als Einwirkungsprodukten von Oxydationsmitteln ist beim Di- und Triphenylamin meist in stark sauren Medien, insbesondere in konz. Schwefelsäure beobachtet worden und namentlich die blaue Farbe, die eine mit einem Oxydationsmittel wie Sal-

Digitized by Google

peter und salpetriger Säure versetzte schwefelsaure Diphenylaminlösung annimmt, ist eine aus der analytischen Praxis wohlbekannte Erscheinung. Ihre Deutung gilt heute als sichergestellt.

Wieland[1]) hatte die blaue Färbung des Diphenylamins zuerst auf die Bildung von Diphenyldihydrophenazin bzw. dessen Oxydationsprodukt das Diphenylperazoniumsulfat zurückgeführt.[1]) Demgegenüber sprachen Kehrmann und Micewicz[2]) als erste mit Bestimmtheit die Ansicht aus, daß als Ursache der blauen Farbe, die durch Oxydationsmittel in schwefelsauren Diphenylaminlösungen hervorgerufen wird, die Bildung von chinoiden Imoniumsalzen des Diphenylbenzidins anzusehen sei. Diese Ansicht stützt sich darauf, daß das Diphenylbenzidin in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln geradeso blaue Lösungen ergibt wie Diphenylamin selbst und daß es den Autoren gelungen ist, aus der blauen mit Bichromat versetzten schwefelsauren Eisessiglösung des Diphenylbenzidins nach dem Verdünnen mit Wasser ein dunkelviolettes, nach dem Trocknen grünes Platindoppelsalz, zu isolieren, das sie als holochinoides Imoniumsalz ansprechen und mit einem aus der mit Persulfat und Chromsäure behandelten Diphenylaminlösung erhaltenen Platinsalz für identisch halten.

Wieland[3]) hielt zwar in einer Kritik der Arbeit von Kehrmann und Micewicz die Beweise dieser Autoren für nicht stichhaltig, da es ihm nicht gelang, den aus der durch Zusatz von Persulfat blaugefärbten eisessig-schwefelsauren Lösung des Diphenylamins ausfallenden olivgrünen Niederschlag, den Kehrmann und Micewicz als halbchinoides Salz des Diphenylbenzidins ansprechen, noch auch die mit Chromsäure daraus entstehende blaue Verbindung, zum Diphenylbenzidin zurückzuverwandeln. Trotzdem bekannte auch Wieland sich zu der Deutung der erstgenannten Forscher, nachdem es ihm gelungen war, aus der schwach schwefelsauren Eisessiglösung des Diphenylamins, zu der er Natriumbichromat gegeben hatte, nach der Behandlung mit Zinkstaub *Diphenylbenzidin* zu isolieren. Ebenso erhielt er in Versuchen mit C. Müller aus Triphenylamin in Eisessig, aber in Abwesenheit von Schwefelsäure durch Oxydation mit Natriumbichromat eine olivgrüne Lösung, die, mit Zinkstaub behandelt, *Tetraphenylbenzidin* ergab. Bei Oxydation in schwefelsaurer Lösung konnte er kein Tetraphenylbenzidin erhalten.

Es ist nach den von Kehrmann und Micewicz, sowie von Wieland erhaltenen Resultaten unbestreitbar, daß einerseits Diphenylbenzidin und Tetraphenylbenzidin in stark saurer Lösung beim Behandeln mit Oxydationsmitteln

[1]) A. **381**, 200 (1911). [2]) B. **45**, 2641 (1912).
[3]) B. **46**, 3296 (1913).

Digitized by Google

geradeso blaue Lösungen ergeben wie Di- und Triphenylamin, andererseits aus diesen Verbindungen durch geeignete oxydierende Behandlung die genannten Benzidinderivate entstehen. Trotzdem glauben wir aus folgenden Überlegungen und Versuchsresultaten Schlüsse ziehen zu können, die uns die Richtigkeit der von diesen Autoren zuerst ausgesprochenen bzw. übernommenen Deutung der Entstehung der blauen Farbe durch Bildung holochinoider Imoniumsalze von Benzidinderivaten anzweifeln läßt.

Einige Unstimmigkeiten in der Deutung der Blaufärbungen der Lösungen sind bereits den früheren Angaben über die Eigenschaften der holochinoiden Salze, um die es sich handelt, zu entnehmen. Kehrmann und Micewicz geben als Farbe ihres holochinoiden Salzes des Diphenylbenzidins Violett an. Nach den Angaben von J. Piccard[1]), der ebenfalls die chinoiden Imoniumsalze der N-phenylsubstituierten Benzidine untersuchte, sind die holochinoiden Salze des Tetraphenylbenzidins grün, die merichinoiden gelb. Die mit Oxydationsmittel versetzten schwefelsauren Lösungen des Di- und Triphenylamins lassen aber (beim Triphenylamin über ein im ersten Augenblick erkennbares Rotviolett hinweg) ein reines Blau entstehen.

Wenn die rein blaue Farbe aber doch chinoiden, vielleicht sauren Imoniumsalzen entspräche, dann ist die Angabe auffallend, daß Wieland zur Darstellung der Benzidine, von denen sie sich ableiten, die Anwendung stark saurer Lösungen vermeiden muß. In stark saurer Lösung z. B. konz. Schwefelsäure erfolgt die Bildung der blauen Verbindungen besonders leicht und auch bei Gegenwart von viel nicht verändertem Di- oder Triphenylamin, was vor Überoxydation schützen sollte. Triphenylamin gibt schon beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine intensiv blaue Lösung und eine solche Lösung zeigt bemerkenswerte Beständigkeit gegen hohe Temperatur, wird aber beim Verdünnen mit Wasser vollkommen entfärbt. Wir fanden, daß diese mit gewöhnlicher Schwefelsäure erst beim Erhitzen erfolgende Blau-

[1]) B. 46, 1845 (1913).

Digitized by Google

färbung mit rauchender, also Schwefeltrioxyd enthaltender Säure schon bei Zimmertemperatur, und zwar in großer Intensität eintritt. Die Art der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Di- und Triphenylamin und die phenylierten Benzidine ist zweifellos gleicher Art wie die des Chromtrioxyds. Daß aber eine solche Lösung nicht polymerisierend auf etwa gebildetes phenyliertes Benzidin bzw. die als Imoniumsalz angesprochene blaue Verbindung wirken kann, wie es Wieland als Erklärung für die ausbleibende Bildung von Tetraphenylbenzidin in schwefelsaurer Lösung anführt, ist um so weniger anzunehmen, als die von Kadiera[1]) ausgearbeitete Methode der Darstellung des Diphenylbenzidins in der 12- bis 15stündigen Erhitzung einer Lösung von Diphenylamin in rauchender Schwefelsäure auf 80° besteht. Das dabei neben seinem Sulfon entstehende Diphenylbenzidin, das aus seiner tiefblauen Lösung nach Zusatz von Wasser aber ohne gleichzeitigen Zusatz eines zur Reduktion chinoider Substanz etwa erforderlichen Reduktionsmittels neben viel unverändertem Diphenylamin rein weiß ausfällt, färbt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und mit rauchender schon in der Kälte tiefblau und wird durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt, verhält sich also geradeso wie Triphenylamin und Tetraphenylbenzidin. Aus einer bei Zimmertemperatur tiefblau gefärbten Lösung des Triphenylamins konnte man keine Spur des durch seine große Schwerlöslichkeit sehr leicht nachweisbaren Tetraphenylbenzidins feststellen. Ein Polymerisationsprodukt desselben wäre wohl noch schwerer löslich.

Wir schließen aus diesem Verhalten, daß die blauen in der schwefelsauren Lösung befindlichen Verbindungen keine als Oxydationsprodukte von Benzidinderivaten ansprechbaren Verbindungen sein können, halten es vielmehr für wahrscheinlich, daß sie, soweit sie überhaupt in Beziehung zu diesen stehen, ebenso beurteilt werden müssen, wie eine aus dem Triphenylamin entstehende blaue Verbindung, die wieder in dieses zurückverwandelt werden kann. Es könnte

[1]) B. 38, 3575 (1905).

Digitized by Google

die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß ganz allgemein unter geeigneten Bedingungen in Lösungen von Verbindungen höchster Valenzstufe, die den Charakter oxydierender Verbindungen besitzen, aus Verbindungen des Di- und Triphenylamintypus primär Anlagerungsverbindungen entstehen, von denen die intensiv blaue Farbe der Lösungen herrührt, und daß erst durch sekundäre Reaktionen, die unter verschiedenen Bedingungen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit erfolgen sich weitere Umwandlungen solcher Anlagerungsverbindungen vollziehen, die je nach der Art der an das Amin angelagerten Verbindungen zu Substitutionen wie bei Halogenen oder salpetriger Säure, Dehydrierung unter Zusammenschluß der wasserstoffärmeren Reste oder auch gleichzeitig beiden Vorgängen führen kann.

Es mag hierbei indessen, um Mißverständnisse auszuschließen, ausdrücklich hervorgehoben werden, daß zu solchen farbigen Anlagerungsprodukten nicht etwa solche gezählt werden sollen, die als Ammoniumsalze und Analoga des bekannten farblosen Triphenylammoniumperchlorats auffaßbar sind, sondern nur solche Verbindungstypen, die den von Wieland bzw. Weitz und Schwechten bei Tritolylamin und Trianisylamin und von uns bei Tetramethyldiaminotriphenylamin als mehr oder weniger beständig erkannten Anlagerungsverbindungen entsprechen.

Daß diese Auffassung, soweit sie sich auf das Triphenylamin und Tetraphenylbenzidin bezieht, tatsächlich richtig ist, dafür spricht schon eine Beobachtung Wielands, der bei der Bromierung jener Verbindung das Auftreten einer vorübergehenden tiefgrünen Farbe feststellte, die wohl als Mischfarbe mit der Eigenfarbe des Broms zu beurteilen ist. Weitere Beweise sind die folgenden:

Gibt man eine Lösung von Ferrisulfat in konz. Schwefelsäure zu einer ebensolchen Lösung von Triphenylamin, so erhält man bei Zimmertemperatur eine intensiv blaue Lösung. Gießt man diese in Wasser, so entfärbt sie sich unter gleichzeitiger Ausscheidung des gelösten Triphenylamins. Hätte jetzt das Ferrisalz beim Auftreten der blauen Farbe als Oxydations- bzw. Dehydrierungsmittel gedient, so müßte nicht nur das bei dieser milden Behandlungsart auffindbare Reaktionsprodukt also etwa Tetraphenylbenzidin entstanden sein, sondern auch zweiwertiges Eisen. Bei Zusatz von Ferricyankalium zu dem Filtrat vom Triphenylamin entstand aber entweder gar kein

Digitized by Google

Turnbulls Blau oder nur geringfügige Spuren. Bei höherer Temperatur wird indessen die Bildung zweiwertigen Eisens deutlich nachweisbar.

Man löse etwa 1 g Triphenylamin in 40 ccm kalter konz. Schwefelsäure und teile die hierbei erhaltene farblose bis schwach bläuliche Lösung in zwei gleiche Teile. Zu der einen bringe man einige Tropfen einer Lösung von Chromtrioxyd in Schwefelsäure, zu der anderen soviele Tropfen rauchender Schwefelsäure bis die bald entstehende blaue Farbe beider Lösungen in ihrer Intensität übereinstimmt oder die durch SO_3 erzielte stärker ist. Beim Zusammenbringen mit Eis werden beide Lösungen unter Ausscheidung des gelösten Triphenylamins entfärbt. Die mit Chromtrioxyd versetzte Lösung zeigt dann nach Zusatz von Jodkalium und Stärkelösung intensive Jodstärkereaktion die andere aber auch nicht Andeutung hiervon, auch nicht, wenn durch die blaue Lösung längere Zeit Luft durchgeleitet worden war. Der Oxydationswert ist demnach null. Es kann daraus geschlossen werden, daß auch in der chromhaltigen Lösung nicht eine chinoide Verbindung, sondern Chromsäure die oxydierende Wirkung auf den Jodwasserstoff ausübt. Das Gleiche wie mit Triphenylamin beobachtet man auch mit Di- und Tetraphenylbenzidin und kann also auch hier nicht die Existenz chinoider Verbindungen annehmen, die wohl sicher in allen Fällen Jod in Freiheit setzen würden.

Man gebe zu einer Lösung von Triphenylamin in konz. Schwefelsäure eine nicht zur vollständigen Überführung in ein chinoides Produkt hinreichende Menge Caroscher Säure. Es entsteht wieder eine tiefblaue Lösung, die durch Aufgießen auf Eis vollständig entfärbt wird. Die hier erfolgende Bildung eines neben unverändertem Triphenylamin isolierbaren schwerer löslichen oder farblosen Produkts zeigt an, daß Dehydrierung und Kondensation eingetreten ist, worauf auch das Ausbleiben einer Jodreaktion hinweist. Aber eben diese Indifferenz gegen Jodwasserstoff und die Farblosigkeit des erhaltenen in Chloroform glatt löslichen Produkts zeigt auch an, daß kein chinoides Imoniumsalz in der blauen Lösung enthalten gewesen sein kann.

Noch beweiskräftiger für die Richtigkeit unserer Annahme erscheinen die im experimentellen Teil (S. 35 unten) mitgeteilten Versuche, aus denen hervorgeht, daß je nach den Versuchsbedingungen aus Triphenylamin mit Chromylchlorid eine einfache blaugrüne Anlagerungsverbindung oder Tetraphenylbenzidin, aus dieser Verbindung wieder eine gleichfarbige Anlagerungsverbindung mit Chromylchlorid erhalten werden kann.

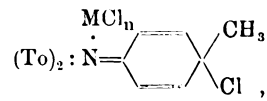
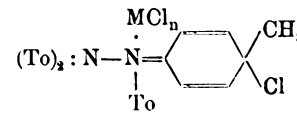
Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß die Einwirkung von Stickdioxyd auf Triphenylamin unter ganz den gleichen Erscheinungen verläuft, wie sie Wieland für die Bromierung beschreibt. Auch in diesem Falle tritt im Anfange eine grünblaue Farbe auf und als Re-

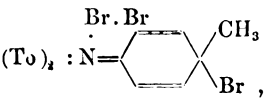
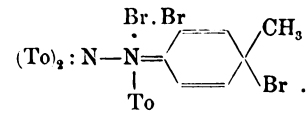
Digitized by Google

aktionsprodukt erhält man das schon von Heydrich[1]) beschriebene Trinitrotriphenylamin vom Schmelzp. 280°.

Wir glauben aus unseren Versuchen eine hinreichende Stütze für unsere Ansicht gewonnen zu haben, daß für die Beurteilung der Konstitution der aus sekundären und tertiären rein aromatischen Amine und Benzidine durch oxydierende Agenzien gewinnbaren blauen Verbindungen die gleichen Gesichtspunkte anzuwenden sind, wie für die von Wieland erhaltenen Anlagerungsverbindungen von p-substituierten Di- und Triphenylaminen. Über diese Konstitution kann aber allein aus der Tatsache, daß die rein aromatischen Amine sich mit verschiedenen Verbindungen höchster Valenzstufe vereinigen, nichts Beweisendes erschlossen werden.

Wieland[2]) hat in den Mitteilungen, in denen er die farbigen Anlagerungsverbindungen der substituierten Di- und Triphenylamine beschrieb auch die Konstitutionsmöglichkeiten erörtert. Er spricht sich hier mit einiger Reserve ebenso wie hinsichtlich der ausführlicher behandelten violetten Anlagerungsverbindungen von ditertiären aromatischen Hydrazinen für eine chinolartige Auffassungsweise aus, die der von Gomberg befürworteten Auffassung von Triarylcarboniumsalzen entsprechen würde.

I.  

II.  

III. $[(To)_3N].Br(Br_2)$.

Nach seinen Formulierungen (I u. II) würde eines der an Stickstoff gebundenen Reste sich konstitutionell und funktionell von den anderen unterscheiden. Nach den

[1]) B. 18, 2157 (1885). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

Untersuchungen von Weitz und Schwechten ist eine solche Auffassung nicht mehr haltbar. Indessen ist die von diesen Forschern vorgeschlagene Auffassung der Anlagerungsverbindungen als Salzen eines radikalartigen Aminiumkations (III) nicht für alle von Wieland beschriebenen Verbindungen anwendbar und kann auch aus später zu erörternden Gründen noch nicht als gesichert angesehen werden.

Aus den Erörterungen Wielands erscheint uns als besonders erwähnenswert, daß er zweifellos mit Recht betont, daß das Konstitutionsproblem, das sich für diese Verbindungen erhebt, in naher Beziehung zu dem anderer farbiger Verbindungen steht, wie den farbigen Salzen der Triphenylmethanreihe. Man könnte es wohl als wahrscheinlich ansehen, daß die farbigen Verbindungen, die aus nicht oder nur alkyl- oder alkoxylsubstituierten Di- und Triphenylaminen entstehen, zu den entsprechenden Triphenylmethanverbindungen in einem ähnlichen Verhältnis stehen, wie die farbigen aminosubstituierten Di- und Triphenylaminderivate zu den basischen Farbsalzen der Triphenylmethanreihe.

Aminosubstituierte Triphenylamine sind bisher nur von Heydrich[1]) und von Herz[2]) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen erhalten worden. Vom p_2-Diamino- und p_3-Triaminotriphenylamin wird angegeben, daß wäßrige Lösungen ihrer Salze auf Zusatz oxydierend wirkender Agenzien wie Eisenschlorid intensiv blaue Farbe annehmen, die auf das Auftreten chinoider Gruppen zurückgeführt wird. Wir haben uns bisher nur mit dem jetzt leicht zugänglichen p_2-Tetramethyldiaminotriphenylamin befaßt, glauben aber durch unsere Resultate Aufschlüsse über die Konstitution der Anlagerungsverbindungen erlangt zu haben, die wohl über das Problem der Konstitution dieser Verbindungen hinaus weitere Gesichtspunkte für das Problem der farbigen Verbindungen des Kohlenstoffs bringen kann.

---

[1]) B. 18, 2157 (1885). [2]) B. 19, 458 (1886).

Digitized by Google

Die blauen Anlagerungsverbindungen des p_3-Tetramethyldiaminotriphenylamins.

Wenn wir das Verhalten des Tetramethyldiaminotriphenylamins mit dem des unsubstituierten Triphenylamins vergleichen, so finden wir, daß bei oberflächlicherer Betrachtung die Reaktion, die zu blauen Lösungen ihrer Produkte führt, bei beiden Verbindungen vollkommen gleichartig zu verlaufen scheint. Die blaue Farbe, die hier auftritt, stimmt vollkommen mit der mit jener Verbindung erzielten überein und die Agenzien, die sie hervorrufen, sind die gleichen. Die Auxochromwirkung freier Aminogruppen wird in starken Säuren bekanntlich aufgehoben und so könnte man die „Halochromie" einer solchen Lösung, die man etwa bei Zusatz eines oxydierenden Agens zur schwefelsauren Lösung des aminosubstituierten Triphenylamins erhält, mit der Halochromie des Pararosanilins in schwefelsaurer Lösung vergleichen, die mit der des Triphenylcarbinols übereinstimmt. Die Parallele ist aber nur insofern durchführbar, als die halochromen Lösungen aus unsubstituiertem Triphenylamin und Triphenylcarbinol beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren entfärbt werden, die entsprechenden aminosubstituierten Verbindungen nicht. Während aber bei solchen Triphenylmethanverbindungen eine wesentliche Änderung in der Farbe eintritt, ist sie bei der aus dem aminosubstituierten Triphenylamin erhältlichen farbigen Verbindung in stark saurer und neutraler Lösung vollkommen gleich.

Man erhält daher ganz gleiche blaue Lösungen auch, wenn solche der neutralen Salze unserer Base mit einem Oxydationsmittel wie Chromsäure, salpetriger Säure, Eisenchlorid, Ferricyankalium usw. versetzt werden. Sofern jetzt nicht gleichzeitig substituierende Oxydationsmittel wie salpetrige Säure im Überschuß zugesetzt wurden, konnte auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak, durch die die Base unter augenblicklicher Entfärbung der Lösung ausgefällt wird, diese stets in vollkommen unverändertem Zustand zurückgewonnen werden. Viele Oxydationsmittel wie Chrom-

Digitized by Google

säure oder Ferrisalze sind bei Zimmertemperatur auch dann ohne Einfluß, wenn sie in erheblichem Überschuß anwesend sind.

Unser schon hieraus sich ergebender Schluß, daß die blaue Farbe der Lösungen die Bildung additioneller Verbindungen als Ursache habe, fand ihre Bestätigung durch die Darstellung einer Reihe von solchen Verbindungen in einheitlich krystallisierter analysierbarer Form. Für die Darstellung solcher Verbindungen zeigten sich aber wäßrige Lösungen meist nicht geeignet, da wir aus diesen in der Regel keine krystallisierten Verbindungen erhalten konnten. Aus organischen Lösungsmitteln konnte dagegen bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser eine größere Zahl blauer Additionsverbindungen isoliert werden. Ebenso wie Wieland, der mit seinen Di- und Triphenylaminderivaten Brom-, Phosphorpentachlorid- und Antimonpentachlorid-addition erzielte, erwiesen sich uns besonders Halogenverbindungen als zur Bildung beständiger Additionsverbindungen geeignet, unter diesen aber neben *Antimonchlorid* besonders Metallchloride. So erhielten wir auch schön krystallisierte Additionsverbindungen mit *Zinnchlorid*, *Eisenchlorid*, *Thalliumchlorid* und *Kupferchlorid*. In diesen Verbindungen tritt jedesmal 1 Mol. des Amins mit 1 Mol. der anderen Komponente zusammen, nur im Falle des Zinnchlorids vereinigt sich 1 Mol. dieser Verbindung mit 2 Mol. des Amins. Alle diese Chloride sind Verbindungen der höchsten Valenzstufe, von denen auch solche einer niederen Valenzstufe bekannt sind. Metallchloride, die nicht dieser Kategorie angehören, wie z. B. Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid zeigen sich auch nicht als zur Bildung blauer Anlagerungsverbindungen geeignet.

Außer mit den genannten Chloriden konnte noch mit einer größeren Zahl anderer Verbindungen Bildung additioneller blauer Verbindungen beobachtet werden, doch war es wegen ihrer Veränderlichkeit meist nicht möglich, sie zur Analyse zu bringen. Solche Anlagerungsprodukte sind die mit den Halogenen, *Phosphorpentachlorid*, *Nitrosylchlorid*, *Chromylchlorid*, *Sulfurylchlorid*, *Thionylchlorid*, mit *Salpeter-*

Digitized by Google

und *salpetriger Säure*, *Chrom-* und *Schwefeltrioxyd.* Die einzige nicht als Anlagerungsverbindung einer Metallverbindung zu bezeichnende Verbindung, die es uns noch gelang zu fassen und durch ihre Zurückverwandlung in das einfache Amin als Additionsprodukt zu charakterisieren, ist die Verbindung mit *Stickdioxyd.* Sie steht gerade noch an der Grenze der Analysierbarkeit, da sie sich nur für Stunden unverändert hält. Mit Chromylchlorid fällt aus Chlorkohlenstofflösung ein unbeständiges blaues Additionsprodukt aus, das nach vollständiger Ausfällung 2 Mol. Chromylchlorid auf eines der Base enthält. Versuche daraus wie im Falle des einfachen Triphenylamins ein in diesem Falle aminosubstituiertes Tetraphenylbenzidin zu erhalten schlugen aber fehl.

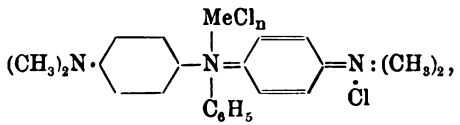
Die Beständigkeit der Anlagerungsverbindungen ist nach dem Gesagten außerordentlich verschieden, doch besitzen einige, wie namentlich die Verbindungen mit Eisenchlorid, Thalliumchlorid und Kupferchlorid sehr große Beständigkeit und es besteht kein Anzeichen dafür, daß irgendeine der Benzidinbildung des einfachen Triphenylamins vergleichbare Reaktion eintritt. Alle blauen Anlagerungsverbindungen sind in Wasser löslich und die beständigeren unter ihnen behalten auch in wäßriger Lösung ihre Farbe lange Zeit unverändert. Sie verhalten sich indifferent gegen den Zusatz von Säuren werden aber durch den Zusatz reduzierender Agenzien entfärbt.

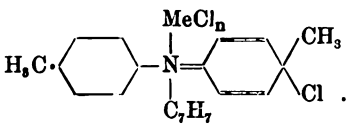
Ähnlich den untersuchten Triphenylaminderivaten zeigt sich auch das Tetramethyldiaminodiphenylamin, das *Leukoderivat des Bindschedlerschen Grüns* zur Bildung von blauen Anlagerungsverbindungen befähigt, doch sind diese durchweg sehr veränderlich und namentlich in wäßriger Lösung überwiegt die Neigung zur Bildung des Bindschedlerschen Grüns. Immerhin gelang es mit Antimonpentachlorid und Zinnchlorid krystallisierte Verbindungen zu fassen, die sich nach ihrer analytischen Zusammensetzung als Analoga der oben erwähnten N-phenylierten Verbindungen erwiesen.

Zur näheren Erforschung des Konstitutionsproblems der farbigen Anlagerungsverbindungen wurden besonders die mit dreiwertigem Eisen herangezogen, namentlich die

Digitized by Google

Eisenchloridverbindung und eine blaue mit Ferricyanwasserstoff erhaltene Verbindung. Nachdem das Molekulargewicht der Eisenchloridverbindung sich als normal erwiesen hatte, war die nächstliegende Frage die, ob eine verschiedene Funktion der in ihr enthaltenen Halogenatome nachweisbar werde. So war es denkbar, daß ähnlich wie Wieland in seiner theoretischen Erörterung der additionellen Verbindungen des Tetratolylhydrazins und Tritolylamins annimmt, die Halogenatome teils dem Metall zugehörig blieben, teils zur Bildung eines chinoiden Imoniumrestes dienten. Eine solche Deutung müßte die Bildung verschiedenartiger Verbindungsformen bei methyl- und bei aminosubstituierten Triphenylaminen voraussetzen, denn während hier die Bildung von chinoiden Imoniumsalzen zu erwarten wäre, ist beim Tritolylamin nur eine solche von chinolartigen Carboniumsalzen zu erwarten.

IV. 

V. 

Wenn man eine solche in ihrer Verschiedenheit allerdings weder durch chemische noch durch optische Eigenschaften begründbare Konstitutionsauffassung der Anlagerungsverbindungen in Betracht ziehen wollte, so wäre in der Eisenchloridverbindung das Chlorid des zweiwertigen Eisens an das zentrale Stickstoffatom gebunden. Ein solcher Übergang von dreiwertigem in zweiwertiges Eisen ist nicht ohne weiteres durch chemische Reaktionen faßbar. Wenn wir z. B. feststellen, daß der an der Entfärbung durch Zinnchlorürlösung gemessene Oxydationswert irgendeiner Konstitutionsannahme entspricht, so beweist das für die Richtigkeit derselben nichts, da der Oxydationswert der ganzen Anlagerungsverbindung bei Rückgewinnung des

Digitized by Google

Amins als solchem ja nicht anders sein kann als der des angewandten Eisenchlorids.

Auch typische Reaktionen des dreiwertigen Eisens können keinen Aufschluß geben, wenn dieses in einer anomalen Bindungsform vorliegt. So wurde durch Zusatz von Ferrocyankalium zur wäßrigen Lösung des Eisenchloridadditionsproduktes diese unter Ausfällung farbloser Flocken entfärbt. Wenn man diese aber in ihrer Suspension leicht erwärmt, so werden sie intensiv blau. Es ist Berlinerblau entstanden und mit Äther läßt sich die unveränderte Base ausschütteln. Die farblose Verbindung ist vermutlich als komplexartige Verbindung zu verstehen, der das Amin, wenn auch äußerst locker, gebunden angehört. Tatsächlich erfolgt seine Abspaltung unter Bildung von Berlinerblau schon dann, wenn man die farblose Fällung in der Kälte mit Äther übergießt.

Wären die Anlagerungsverbindungen von Metallchloriden nach dem Typus der Formel IV aufgebaut, die sie als nahe verwandt mit einer Triphenylmethanverbindung wie dem Malachitgrün in seiner chinoiden Formulierung erscheinen läßt, so könnte man erwarten, daß sie wie solche Farbsalze ausgesprochenen Salzcharakter trüge und in wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert wäre. Wir stellten daher auch Leitfähigkeitsmessungen bei der in Wasser gelösten Eisenchloridverbindung an. Es fielen uns sogleich die außerordentlich schwankenden Werte auf, die wir erhielten und die wir alsbald auf die Vorbehandlung der in ihrer Leitfähigkeit gemessenen Lösungen zurückführen konnten. Wenn man unmittelbar nach dem Lösen in eiskaltem Wasser maß, so erwies sie sich als außerordentlich geringfügig, stieg dann aber schnell an und konnte in der Zunahme verfolgt werden. Das zunächst schnell ansteigende Leitvermögen braucht auch bei 25° mehrere Stunden bis zur Erreichung maximaler Höhe. Diese wird aber bei kurzem Aufkochen sofort erreicht. Trotz dieser deutlichen Änderung, die die gelöste Substanz erfährt, ist äußerlich nichts zu bemerken. Die Lösung behält nach wie vor die gleiche Farbtiefe. An ihren Reaktionen ist aber die Ande-

Digitized by Google

rung, die die Lösung erfahren hat, sehr deutlich erkennbar. Während mit einer bei 0° hergestellten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat nur eine leichte Trübung auftritt, konnte aus der die maximale Leitfähigkeit zeigenden Lösung das Chlor quantitativ als Chlorsilber ausgefällt werden.

Die Versuchsresultate zeigen dreierlei an. Erstens muß in der ursprünglichen additionellen Verbindung die Bindung des Chlors an das Eisen erhalten geblieben sein. Es ist ausgeschlossen, daß ein Imoniumsalz entstanden sein kann, denn das müßte sich durch sofort auftretendes Leitvermögen verraten. Zweitens können die Chloratome in der additionellen Verbindung nicht die Bindung des Eisens an die Aminbase vermitteln, denn in der Leitvermögen zeigenden Form sind die Chloratome als freie Ionen in der Lösung enthalten und können ohne weiteres durch andere Ionen ersetzt werden. Drittens können die peripheren Aminogruppen nicht an der Bindung beteiligt sein, denn dann wären stark saure Lösungen wohl kaum haltbar und die Identität der Farbe mit der der Anlagerungsverbindungen von nicht oder nur alkylsubstituierten Triphenylaminen wäre sehr verwunderlich. Es bleibt daher nur die eine Deutung übrig, daß das zentrale Stickstoffatom des Amins zu dem Eisenatom in nähere Affinitätsbeziehung tritt, die auch beim Übergang aus der elektrisch neutralen Verbindungsform in den Ionenzustand erhalten bleibt.

Wir wollen von den farbentheoretischen Gesichtspunkten zunächst absehen und uns in unseren Deutungsversuchen allein an die rein chemischen und elektrochemischen Befunde halten. Wir glauben dann, daß eine Deutung der beschriebenen Phänomene am leichtesten vom Standpunkt der Wernerschen Komplexauffassung möglich wird. Wir stellen uns danach vor, daß das Metallchlorid als polare und koordinativ ungesättigte Verbindung eine oder mehrere andere ebenfalls polare und ungesättigte Verbindungen, wie Amine oder Oxyde derart an sich zieht, daß der ausgesprochen positive Pol jener Verbindung, nämlich das Metall, mit dem am ausgesprochensten negativen Pol dieser, nämlich dem Stickstoff oder Sauerstoff, derart zusammentritt, daß diese

Digitized by Google

Atome sich in der nächsten Sphäre der Anziehung seitens des Metallatoms befinden. Die Zahl der von dem Metallchlorid angezogenen anderen Moleküle ist im wesentlichen räumlich bedingt, es wird also verständlich, daß ein so großes Molekül, wie unser Amin, meist nur einmal an das Metall herantreten kann, während andere kleinere zu mehreren herantreten können, bis die maximale Koordinationszahl ausgefüllt ist. Beim Lösen eines Metallchlorides, wie Eisenchlorid, in Wasser, werden zunächst Wasserteile, die die gleiche Funktion ausüben wie das Amin, an das Metall herantreten, wodurch also unter Ausfüllung der Koordinationszahl beim Eisenchlorid der wasserhaltige Neutralkomplex $\left[\mathrm{Fe}\,{}^{\mathrm{Cl}_3}_{\mathrm{aq}_3}\right]$ entsteht, bei unserer Anlagerungsverbindung vermutlich $\left[\mathrm{Fe}\,{}^{\mathrm{Cl}_3}_{\mathrm{aq}_2\,\mathrm{Am}}\right]$. Des weiteren werden dann durch eintretende Wasserteile Chloratome aus der ersten Sphäre der Bindung an das Eisen verdrängt und nehmen den Ionenzustand an, doch ist aus der gelben Farbe einer Eisenchloridlösung zu schließen, daß diese Verdrängung hier unvollständig ist, da andere Ferrisalze mit dem Ferriaquokomplex annähernd farblos sind. Auf unsere Anlagerungsverbindung übertragen, dürfen wir schließen, daß bei vollständigem Ionogenwerden der Chloratome im Maximum 5 Wasserteile an das Zentralatom herantreten können, da die Farbe anzeigt, daß das Amin nicht verdrängt werden kann.

Da es uns nie gelungen ist, wasserhaltige Komplexsalze, die sich wohl zweifellos bei Gegenwart von Wasser bilden, zu isolieren, haben wir auch die für die Chemie der komplexen Metallverbindungen interessante Frage an einer komplexen Verbindung geprüft, bei der der Herantritt des Amins an das Metallatom von vornherein nicht in der Form der Anlagerung, sondern der Einlagerung unter Verdrängung eines peripheren Komplexteils erfolgen kann. Eine hierfür geeignete Verbindung ist die Ferricyanwasserstoffsäure.

Mit Ferricyanwasserstoffsäure reagieren Lösungen von Tetramethyldiaminotriphenylamin in verschiedener Weise,

Digitized by Google

je nach den Versuchsbedingungen. Wie mit Ferrocyanwasserstoff ein farbloses, so erhält man mit Ferricyanwasserstoff ein hellgrünes, normales, saures Salz, besonders dann, wenn man die Säure in großem Überschuß einwirken läßt. Durch ihre Schwerlöslichkeit sind ferro- und ferricyanwasserstoffsaure Salze leicht isolierbar. Neben dem normalen Salz entstehen mit Ferricyanwasserstoff außerordentlich leicht blaue Fällungen, besonders dann, wenn man eine Lösung dieser Säure tropfenweise zu der des Amins zusetzt. Die blaue Fällung kann durch zugesetzte Cyanwasserstoffsäure unter Entfärbung gelöst werden und bei Gegenwart überschüssiger freier Blausäure entsteht überhaupt nichts von dem blauen Niederschlag, sondern nur das hellgrüne ferricyanwasserstoffsaure Salz.

Im krystallisierten Zustande wird die blaue Fällung erhalten, wenn man das ferricyanwasserstoffsaure Salz, das bei Zugabe von Ferricyankalium zur Lösung des Amins in verdünnter Schwefelsäure zunächst ausfällt, nicht absaugt, sondern in seiner Mutterlauge suspendiert, einige Zeit ruhig stehen läßt. Die hellgrünen Nadeln verschwinden alsdann, und an ihrer Stelle scheiden sich tiefblaue Krystalle aus. Die Analyse ergab das Vorliegen einer Anlagerungsverbindung unserer Base und der Ferripentacyanwasserstoffsäure, die Verbindung stellt danach ein Analogon zu anderen Eisenpentacyanverbindungen dar.

Analoge durch Verdrängung peripherer Komplexteile zu deutende Bildungsweisen der blauen Anlagerungsverbindungen wird man in vielen anderen Fällen annehmen müssen, so z. B. wenn die Zinnchloridchlorwasserstoffsäure mit dem Amin in saurer Lösung reagiert, wobei die im Komplex in der ersten Sphäre gebundenen Chlorwasserstoffteile verdrängt werden. Man wird die Annahme auch nicht von der Hand weisen dürfen, daß andere heteropolare Verbindungen, die je nach den Bedingungen zur Bildung verschiedenartiger, im Sinne Werners komplexmäßig auffaßbarer Ionen oder Neutralkomplexe befähigt sind, sich jeweils in der Weise anlagern, daß das Zentralatom des Komplexes die anzulagernde Verbindung in die erste Sphäre

Digitized by Google

einbezieht. So wird man etwa als anlagerungsfähige Ionen solche Kationen in Frage ziehen können, die wie das Chromylium- oder Nitryliumion[1]), sonst meist nur in stark saurer Lösung existenzfähig sind.

Als einfache Modelle unserer Anlagerungsverbindungen betrachten wir Verbindungen anderer Stickstoffverbindungen namentlich der Pyridinbasen. So kennt man die Anlagerungsverbindung des Pyridins an Schwefeltrioxyd $PySO_3$[2]), der wahrscheinlich ein analoges Produkt der Anlagerung von Chromtrioxyd entspricht, die beim Eintragen von Chromtrioxyd in Pyridin auskrystallisiert. Man kennt Anlagerungsverbindungen an Halogene und die Halogenverbindungen der Metallsalze, ferner die mannigfachen Anlagerungsverbindungen an Metallhaloide, unter denen das Anlagerungsprodukt des Pyridins an Thalliumchlorid, das Trichloro-tri-pyridin-thallium, von Werner als Musterbeispiel einer Anlagerungsverbindung von neutralem Charakter aufgeführt wird. In den einfachen Additionsprodukten des Pyridins fällt zwar die optische Parallele mit unseren Verbindungen fort, doch zeigt die tiefe Farbe mancher hierher gehörigen Verbindungen, wie z. B. die tief blauen Anlagerungsprodukte des α-Dipyridyls an Ferrisalze[3]), daß sich auch von farbentheoretischen Gesichtspunkten aus Beziehungen zwischen dieser Verbindungsklasse und unseren Verbindungen finden lassen.

Als auffälligste Erscheinung bei unseren Verbindungen erscheint uns die Tatsache, daß die spezifische Affinität die bei den Cyanverbindungen gegenüber dem Eisenatom, bei vielen Schwefelverbindungen gegenüber dem Quecksilberatom in Erscheinung tritt, bei unseren Aminen an die Vorbedingung geknüpft ist, daß die anzulagernde Verbindung oxydierende bzw. dehydrierende Eigenschaften besitzt oder besonders leicht zu Substitutionen Anlaß gibt. Wie man diesen Eigenschaften in seinen Vorstellungen über Aufbau und Zustand der Moleküle Rechnung tragen kann, wird im Zusammenhang mit der Theorie der Farbe eingehender auf S. 27 erörtert. Hier sei nur im allgemeinen gesagt, daß wir die Annahme machen, daß das Stickstoffatom eines aromatischen Amins mit demjenigen Atom einer meist in zweiter Phase Dehydrierung oder Substitution herbeiführenden

[1]) Vgl. A. Hantzsch, B. 58, 941 (1925).
[2]) J. Wagner, B. 19, 1157 (1886).
[3]) F. Blau, M. 19, 676 (1898).

Digitized by Google

Verbindung, dem man aus später zu nennenden Gründen einen höheren Erregungszustand und damit Energiegehalt zuschreiben kann, deshalb besonders leicht zusammentritt, weil es vermutlich selber zur Aufnahme eines solchen die Labilität der in erster Phase entstehenden Anlagerungsverbindung verursachenden Energiegehalts besonders geeignet ist.

Man könnte die Frage behandeln, ob diese Hypothese, die uns jedenfalls für die beschriebenen Fälle zweifelfreier Anlagerung an Metallverbindungen die befriedigendste zu sein scheint, in allen Fällen anwendbar ist, in denen bei Vereinigung von sekundären und tertiären aromatischen Aminen mit anderen Verbindungen intensiv farbige Verbindungen entstehen, aus denen sich jene wieder unverändert regenerieren lassen. Das scheint z. B. zunächst nicht möglich zu sein bei den ditertiären Hydrazinen, die sich nach den Beobachtungen Wielands nicht in ganz analoger Weise nur mit Verbindungen vereinigen, denen oxydierende Eigenschaften zugeschrieben werden können, sondern auch mit Wasserstoffverbindungen, wie Schwefelsäure und Chlorwasserstoff und mit Verbindungen, wie Zink- und Aluminiumchlorid. Da die ditertiären Hydrazine aber jeweils nur 1 Molekül anlagern und somit nur 1 Stickstoffatom betroffen wird, so ließe sich diese Schwierigkeit vielleicht überwinden, wenn man annimmt, daß eine Energievermehrung des einen durch eine Energieverminderung des anderen Stickstoffatoms kompensiert wird.

Eine noch unbeantwortete Frage ist die, ob die von Wieland, Weitz und Schwechten und uns beobachteten blauen Verbindungen aus p-substituierten Triphenylaminen immer dem gleichen Verbindungstypus angehören, oder ob es auch von den von uns ausführlicher behandelten völlig abweichende gibt. Nach unseren Befunden ist in den Anlagerungsverbindungen, z. B. von Metallchloriden, die Funktion der Stickstoffatome als Ammoniumstickstoff auszuschließen. Die Anlagerungsverbindungen sind zunächst überhaupt keine echten Salze, sondern werden dies erst nach Aufnahme von Wasser in den Komplex und dann sind es keine Ammoniumsalze, sondern komplexe Salze von Metallkomplexen. Nach den Ausführungen von Weitz und Schwechten in ihrer kürzlich erschienenen Mitteilung ist nun aber einer Reihe blauer Additionsverbindungen des Tritolylamins die Konstitution von Salzen zuzuteilen, deren

Digitized by Google

Anion von der an das aromatische Amin angelagerten Komponente gebildet wird, während dieses selbst als kationisches Radikal fungiert, für das die Autoren den Namen Aminiumradikal bilden. Die Anlagerungsverbindungen Wielands mit drei Atomen Brom werden danach als Perbromide betrachtet und die Autoren glauben ihre Konstitutionsauffassung durch Darstellung der Aminiumpikrate und -perchlorate sichergestellt zu haben.

Es ist klar, daß eine Reihe der von uns beobachteten unbeständigen Anlagerungsprodukte eine analoge Deutung ihrer Konstitution finden könnte. So wäre unsere Anlagerungsverbindung mit Stickdioxyd als Nitrit eines Aminiumradikals auffaßbar. Sollte sich die Auffassung von Weitz und Schwechten als richtig bestätigen, so wäre jedenfalls zu sagen, daß der Zustand, in dem sich der organische Bestandteil befindet, soweit er mit der Farbe zusammenhängt, nicht ausschließlich an die Funktion als radikalartiges Kation gebunden sein kann.

Insofern haben die Autoren zweifellos recht, als sie diese Art von Anlagerungsverbindungen als Salze ansehen. Nach vorläufigen Leitfähigkeitsbestimmungen rief die Zugabe einer verdünnten alkoholischen Jodlösung zu einer gleichen Lösung unseres Amins gleichzeitig mit der Blaufärbung sehr großes Leitvermögen hervor. Wenn die in einer solchen Lösung befindlichen Kationen wirklich hier durch Aminiumradikale gebildet werden, so müßte bei der vollkommenen Farbgleichheit mit unseren keinen Salzcharakter besitzenden Anlagerungsverbindungen die Bindungsart des anomalen Stickstoffes an die drei aromatischen Reste und sein die Farbe hervorrufender Einfluß in beiden Fällen identisch sein.

Analogien für eine solche doppelte Funktion eines Radikals sind uns nicht bekannt, wir möchten daher die von Weitz und Schwechten gebrachte Deutung ihrer Beobachtungen noch nicht für erwiesen halten, vielmehr die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß auch in den von ihnen beobachteten Fällen das aromatische Amin nicht als Aminiumradikal, sondern als Ammin, d. h. als Neutralteil

Digitized by Google

eines Komplexes fungiert. Von einer ausführlichen Begründung dieser Annahme sehen wir als hier zu weit führend ab und möchten nur andeuten, daß es denkbar ist, daß der anionische Bestandteil ihrer Verbindungen gleichzeitig die Funktion des zentralen Bestandteils eines höheren kationischen Komplexes ausübt, z. B. $[X\,Am_2]X'$.

Ob nun eine solche theoretisch abgeleitete Konstitutionsmöglichkeit oder die von Weitz und Schwechten auch nicht besser begründete Annahme ein richtigeres Bild von der Konstitution der in Frage kommenden Verbindungen gibt, kann nur durch eingehendere physikalisch-chemische Untersuchungen, Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmungen, sowie Überführungsversuche, entschieden werden, die wir mit unserem Materiale schon wegen seiner Unbeständigkeit nicht ausführen konnten.[1]) Die daraus zu erwartende Klärung bietet jedenfalls ein großes theoretisches Interesse, das wahrscheinlich über die in dieser Abhandlung erörterte Problemstellung hinausgreift.

Die Theorie der Farbe.

Wir haben aus unseren Versuchsergebnissen geschlossen, daß eine Änderung der Art der Atomverkettung und Konstitution innerhalb der organischen Komponente unserer Anlagerungsverbindungen nicht eintritt, die so oft bei den mit Farbenänderung erfolgenden Reaktionen benutzte Annahme einer Umlagerung hier nicht zulässig ist. Nach der oben entwickelten Hypothese nehmen wir an, daß dasjenige Atom der an das Amin sich anlagernden Verbindung, das mit dem mehrfach aromatisch gebundenen Stickstoff zusammentritt, sich im Zustand erhöhten Energiegehalts, bzw. in einem Erregungszustand befindet, der durch Induktionswirkung auch das Stickstoffatom in einen entsprechenden Zustand versetzt. Vom Stickstoffatom aus

[1]) Anmerkung bei der Korrekturlesung: In der soeben erschienenen zweiten Mitteilung B. **60**, 545 (1927), in der die genannten Autoren den Beweis für den salzartigen Charakter ihrer am Tritolylamin gewonnenen blauen Verbindungen führen, werden solche Untersuchungen in Aussicht gestellt.

Digitized by Google

werden dann wieder weitere Atome in einen höheren Erregungszustand versetzt werden können. Die Erregung ist zu verstehen als eine Lockerung der in der äußeren Elektronenhülle befindlichen Elektronen, bzw. ihre Überführung in bestimmte neue, vielleicht höhere Quantenbahnen oder Schwingungen, die gegen solche elektromagnetische Wellen, wie sie den optisch wirksamen Lichtstrahlen entsprechen, in Resonanz treten. Als Stütze für die Annahme eines solchen Zustandes des primär erregenden Atoms läßt sich anführen, daß auch der Übergang etwa des dreiwertigen Eisens oder zweiwertigen Kupfers in zwei- bzw. einwertigen Elementen sich in dem leicht eintretenden Verlust einer locker gebundenen Elektrone ausdrücken läßt. Es kann dann angenommen werden, daß die für die Absorption in Frage kommenden Elektronen den aromatischen Kohlenstoffatomen mit angehören, vielleicht als Bindungselektronen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff dienen. Jedenfalls wäre bei der immer gleichen Farbe die Eigenart des primär erregenden Atoms, an das das Stickstoffatom gebunden ist, nicht wesentlich, trotzdem auch dieses für sich, wie z. B. in Eisen- und Kupfersalzen, sonst in seinem Elektronensystem auf ins Bereich des Sichtbaren fallende Lichtstrahlen anzusprechen vermag.

Das Wesentliche dieser Auffassungsweise im Gegensatz zu der meist zur Deutung von Farberscheinungen herangezogenen ist die Annahme, daß eine formelmäßig faßbare konstitutionelle Verschiedenheit der absorbierenden Verbindungsform von der nicht absorbierenden nicht zu bestehen braucht. Zur Stützung dieser Annahme sei darauf hingewiesen, daß organische wie anorganische Radikale, deren eines Atom sich in einem anomalen, höheren Energiegehalt bedingenden Valenzzustand befindet, fast stets farbig sind und die Farbtiefe von der Natur der mit dem ungesättigten Atom verbundenen Reste abhängt, ohne daß es immer möglich wird, diesen Einfluß durch eine die besondere Struktur dieser Reste kennzeichnende Formulierungsweise auszudrücken. Ähnliches dürfte für die Halochromie der Carboniumsalze gelten, bei denen es nicht möglich ist, ein be-

Digitized by Google

stimmtes Atom einwandfrei als Träger der elektrischen Ladung zu kennzeichnen, bei denen wir aber wie bei den farbigen Triphenylaminderivaten ein bestimmtes Atom auch als das Zentrum einer die optischen Eigenschaften bedingenden Erregung der Atome betrachten dürfen.[1])

Experimenteller Teil.

Anlagerungsverbindungen von Antimonpentachlorid an Tetramethyldiaminotriphenylamin und Tetramethyldiaminodiphenylamin.

Die Verbindungen werden erhalten, wenn man die gesättigten Lösungen der Amine mit überschüssigem Antimonpentachlorid im gleichen Lösungsmittel vereinigt. Für die sekundäre Base ist Chloroform als Lösungsmittel geeignet, für die tertiäre Schwefelkohlenstoff wegen der größeren Löslichkeit des Anlagerungsprodukts besser; die ausgeschiedenen Anlagerungsverbindungen werden schnell abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen.

0,3346 g Subst.: 0,819 g Sb_2O_4.

$C_{22}H_{25}N_3SbCl_5$ Ber. $SbCl_5$ 47,3 Gef. $SbCl_5$ 46,5.

Die Anlagerungsverbindungen der tertiären Base sind in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol sowie in Wasser und verdünnter Salzsäure mit blauer Farbe löslich. Die Farbe bleibt auch beim Kochen. Durch konz. Salzsäure wird die Verbindung zerstört. Aus Chloroform läßt sich die Verbindung umkrystallisieren.

0,1573 g Subst.: 0,0545 g Sb_2O_4.

$C_{16}H_{21}N_3$, $SbCl_5$ Ber. $SbCl_5$ 53,8 Gef. $SbCl_5$ 53,3.

Die Anlagerungsverbindung des sekundären Amins ist zersetzlich und entfärbt sich beim Aufbewahren, im Exsiccator. Es gelingt auch nicht, sie umzukrystallisieren.

---

[1]) Über eine hiermit in Einklang stehende Auffassung der Konstitution und der optischen Eigenschaften der eigentlichen Farbsalze der Di- und Triphenylmethanreihe vgl. J. pr. [2] **111**, 100 (1925) und **114**, 1 (1926).

Digitized by Google

Anlagerungsverbindungen mit Zinntetrachlorid.

Darstellungsweise und Eigenschaften entsprechen denen der Verbindungen mit Antimonpentachlorid.

0,1646 g Subst.: 0,0219 g SnO_2.

$(C_{22}H_{25}N_3)_2SnCl_4$ Ber. $SnCl_4$ 22,0 Gef. $SnCl_4$ 23,1.

1,1536 g Subst.: 0,3335 g SnO_2.

$(C_{15}H_{21}N_3)_2SnCl_4$ Ber. $SnCl_4$ 33,8 Gef. $SnCl_4$ 33,5.

Anlagerungsverbindung von Thalliumchlorid an Tetramethyldiaminotriphenylamin.

0,5 g Amin in 10 g Benzol werden mit 0,46 g Thallichlorid in 5 ccm Alkohol zusammengegeben. Der zunächst entstehende Niederschlag wird durch leichtes Erwärmen in Lösung gebracht, und filtriert. Bei Eiskühlung scheidet sich die Additionsverbindung in dunkelblauen Blättchen aus.

0,2508 g Subst.: 0,0884 g Tl_2O_3.

$C_{22}H_{25}N_3$, Tl_2Cl_3 Ber. $TlCl_3$ 48,3 Gef. $TlCl_3$ 48,1.

Die Verbindung löst sich schwer in organischen Lösungsmitteln, sowie in heißem Wasser, ohne zersetzt zu werden.

Ein Versuch, ein entsprechendes Anlagerungsprodukt des Tetramethyldiaminodiphenylamins zu erhalten, führte nur zur Bildung von Bindschedlers Grün.

Anlagerungsverbindung von Kupferchlorid an Tetramethyldiaminotriphenylamin.

Zur Darstellung der Verbindung wurde eine gesättigte Lösung der Base in Aceton mit einer gesättigten Lösung der etwa doppelt molekularen Menge wasserfreien Kupferchlorids in Aceton versetzt. Bei Eiskühlung scheiden sich schöne kleine blauviolette Prismen aus. Für die Analyse wurde aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform umkrystallisiert.

0,1324 g Subst.: 0,2743 g H_2CO_2, 0,0665 g H_2O. — 0,3323 g Subst.: 0,0557 g Cu_2S.

$C_{22}H_{25}N_3CuCl_2$	Ber.	C 56,69	H 5,41	Cu 13,65
	Gef.	„ 56,50	„ 5,62	„ 13,39.

Digitized by Google

Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Anlagerungsverbindung von Eisenchlorid an Tetramethyldiamino-triphenylamin.

1 g Amin in 20 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von 0,48 g sublimiertem Eisenchlorid in 10 ccm einer Mischung aus 4 Teilen Benzol und 1 Teil Chloroform vereinigt und die sich ausscheidende Verbindung durch Zugabe von 10 ccm absolutem Alkohol und schwaches Erwärmen in Lösung gebracht. Bei Eiskühlung scheiden sich schöne blaue Nadeln aus.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol, schwerer in Benzol und Äther. Aus Benzol und Chloroform ist sie umkrystallisierbar. In Wasser ist die Verbindung löslich und tritt auch teilweise aus der Lösung in Chloroform in Wasser über, wie auch umgekehrt.

0,2406 g Subst.: 0,0378 g Fe_2O_3. — 0,3553 g Subst.: 0,0565 g Fe_2O_3.

$C_{22}H_{25}N_3$, $FeCl_3$ Ber. $FeCl_3$ 32,7 Gef. $FeCl_3$ 31,9, 32,3.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1917 g Subst. in 13,4 g Phenol. Depression 0,21°.

$C_{22}H_{25}N_3$, $FeCl_3$ Ber. 493,5 Gef. 498.

Der Oxydationswert ließ sich durch Titrieren der in Wasser gelösten Verbindung mit einer frisch eingestellten 15 normalen salzsauren Zinnchlorürlösung auf Farblosigkeit befriedigend bestimmen und entspricht dem in der Verbindung enthaltenen Eisenchlorid.

0,2132 g Subst. verbrauchten 18,2 ccm statt berechnet 17,9 ccm,
0,2530 g „ „ 22 „ „ „ 21,3 „

Die wäßrige Lösung verliert bei mehrtägigem Stehen nichts von ihrer Farbintensität und konnte auch ohne Veränderung ihrer Farbe etwa $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt werden. Bei längerem Sieden, besonders auch einer alkoholischen Lösung, wurde die Farbe geschwächt. Gegen verdünnte Säuren ist die blaue Lösung selbst bei Siedetemperatur ziemlich unempfindlich, verblaßt aber in konz. Salzsäure allmählich. Durch alkalisch reagierende Stoffe

Digitized by Google

wird eine Lösung sofort entfärbt. Mit Rhodankalium erhält man einen mißfarbenen Niederschlag, mit Ferrocyankalium einen farblosen Niederschlag, der aber schon bei leichtem Erwärmen oder sogar schon beim Schütteln mit Äther blau wird unter Bildung von Berlinerblau, während sich die Base im Äther findet.

Wenn man die Additionsverbindung in kaltem Wasser löst, erzielt man durch Zugabe von Silbernitrat zunächst nur eine ganz leichte Trübung, doch ist in einer Lösung, die einige Zeit gestanden hatte, die Ausfällbarkeit einer reichlichen Menge Chlorsilber feststellbar, ebenso auch nach dem Erhitzen. In einer Lösung, die 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt war, ohne an der Farbstärke einzubüßen, wurde durch Zusatz von Silbernitrat in der Wärme das ionogen gewordene Chlor ausgefällt, ohne daß die Farbe sich änderte.

0,1841 g Subst.: 0,1744 g AgCl.

Ber. Cl 21,6 Gef. Cl 22,8.

Eine in Eiswasser hergestellte Lösung zeigte unmittelbar nach dem Lösen kaum meßbare Leitfähigkeit, die dann aber schnell anstieg. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit wurde verfolgt.

$v = 125, \quad t = 25$

20 Min. nach Einbringen in den Thermostaten	$A = 64{,}8$
Nach 30 Minuten	„ = 71,5
„ 4 Stunden	„ = 101,4
„ 8 „	„ = 102,0

Unabhängig vom Zustand der Lösung wird durch Alkali immer nur die unveränderte Base zurückgewonnen, die durch Aufnehmen in Äther und Verdampfen desselben leicht isoliert wird.

Ferricyanwasserstoffsaures Tetramethyldiaminotriphenylamin.

Man erhält dieses Salz neben der im folgenden beschriebenen Verbindung bei Zugabe von Ferricyankalium zu einer Lösung der Base in verdünnter Säure. Da die Bildung der blauen Verbindung durch Anwesenheit freier Blausäure vollkommen unterdrückt wird, empfiehlt sich für

Digitized by Google

die Darstellung des normalen ferricyanwasserstoffsauren Salzes ein wenig Cyankalium zu der Lösung hinzuzufügen. 1 g der Base wird in möglichst verdünnter Schwefelsäure gelöst, ein wenig Cyankaliumlösung zugegeben, auf 30 ccm verdünnt, dann mit einer warmen Lösung von 5 g Ferricyankalium in 30 ccm Wasser versetzt und gegebenenfalls filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in langen, grünlichen Nadeln aus.

0,1765 g Subst.: 0,3610 g CO_2, 0,0836 g H_2O. — 0,0787 g Subst.: 0,1612 g CO_2, 0,0420 g H_2O. — 0,1132 g Subst.: 21,3 ccm N (20°, 747 mm). — 0,1042 g Subst.: 0,0138 g Fe_2O_3.

$C_{22}H_{25}N_3.FeC_6N_6H_3.3H_2O$.

Ber.	C 55,98	H 5,71	N 21,01	Fe 9,30
Gef.	„ 55,78, 55,86	„ 5,30, 5,97	„ 21,17	„ 9,32.

Das Salz kann zwar aus verdünnten Säuren umkrystallisiert werden, bei etwas längerem Erhitzen seiner wäßrigen Lösungen färbt sich die Lösung aber bald blau. Auch in isoliertem Zustande ist die Verbindung nicht haltbar und färbt sich im Verlauf einiger Stunden dunkel. Aus einer mit schwefliger Säure versetzten Lösung krystallisiert alsbald das in farblosen Nadeln ausgebildete beständige ferrocyanwasserstoffsaure Salz aus, das auch direkt auf Zusatz von Ferrocyankalium zu einer sauren Lösung der Base erhalten werden kann.

Tetramethyldiaminotriphenylamin-ferripentacyanwasserstoff.

Man verfährt wie für das ferricyanwasserstoffsaure Salz angegeben, gibt aber keine Blausäure hinzu und läßt das sich bald ausscheidende Salz in seiner Mutterlauge einen Tag ruhig stehen. Nach dieser Zeit sind die Nadeln vollständig verschwunden und an ihrer Stelle haben sich mikroskopisch kleine blaue Kryställchen ausgeschieden. Sie wurden nach dem Auswaschen auf dem Filter analysiert.

0,1390 g Subst.: 0,2884 g CO_2, 0,0685 g H_2O. — 0,1878 g Subst.: 0,3910 g CO_2, 0,0947 g H_2O. — 0,1053 g Subst.: 1880 ccm N (19°, 756 mm). — 0,1507 g Subst.: 0,0209 g Fe_2O_3.

Digitized by Google

$C_{22}H_{26}N_8.FeC_5N_5H_2.3H_2O$.

Ber.	C 56,53		H 5,80		N 19,56	Fe 9,74	
Gef.	„ 56,59,	56,78	„ 5,52,	5,64	„ 19,68	„ 9,70.	

Die Verbindung löst sich in Wasser und in verdünnten Säuren, wird aber beim Kochen zersetzt. In trocknem Zustand ist sie einige Tage haltbar. Aus der mit schwefliger Säure entfärbten und alkalisch gemachten Lösung wurde die Base durch Äther unverändert aufgenommen.

Anlagerungsverbindungen von Stickdioxyd, Brom, Chromylchlorid und anderen Metalloidverbindungen an Tetramethyldiaminotriphenylamin.

Alle geprüften, chemisch stark aktiven Verbindungen höchster Valenzstufe und Elemente wie die Halogene, Phosphorpentachlorid, Nitrosylchlorid, Chromylchlorid, Superoxyde, salpetrige Säure und Salpetersäure, Chrom- und Schwefeltrioxyd gaben die gleichen blauen Lösungen wie die höchstwertigen Metallverbindungen, wenn sie je nach Umständen zu den Lösungen der Basen in verdünnten Säuren oder konz. Schwefelsäure, Alkohol oder Chloroform gegeben wurde. Für die Darstellung fester Produkte kam die Ausfällung in Äther oder Kohlenwasserstoffen in Frage, in denen die Anlagerungsverbindungen schwer löslich sind, bei sorgfältigem Ausschluß jeder Solvatbildung verursachenden Feuchtigkeitsspur.

Für die Darstellung der Anlagerungsverbindung des Stickdioxyds wurde eine Lösung von über Phosphorpentoxyd destilliertem Stickdioxyd in sorgfältig getrocknetem Benzol tropfenweise zu einer Lösung von 1 g Amin in 20 ccm Benzol gegeben. Die Verbindung fällt so zwar meistens amorph aus, im einzelnen Falle konnte aber auch Krystallausbildung festgestellt werden. In Benzol ist sie etwas mit blauer Farbe löslich. Die Farbe schlägt aber bald in rot um und es scheiden sich bei 270° schmelzende Blättchen aus, die vermutlich ein höher nitriertes Umwandlungsprodukt darstellen. Die gleiche Verbindung wird auch erhalten, wenn man das zuerst entstehende Anlagerungs-

Digitized by Google

produkt der Einwirkung überschüssigen Stickdioxyds überläßt.

Die Anlagerungsverbindung ist in trocknem Zustand einige Stunden haltbar, wird dann aber mißfarbig und zersetzt sich. Die frisch dargestellte Verbindung löst sich in Wasser zu einer ebenfalls einige Zeit haltbaren blauen Lösung. Durch Digerieren mit schwefliger Säure und Fällen mit Alkali erhält man die größtenteils unveränderte Base zurück. Aus 0,8 g der blauen Verbindung wurde 0,5 g der unveränderten Base zurückgewonnen.

Die Additionsverbindung mit *Brom* fällt in blauen Flocken aus, wenn man zu einer Lösung der Base in Benzol oder Äther unter möglichster Kühlung eine verdünnte Bromlösung gibt. Der Niederschlag verliert in der Suspension seine Farbe innerhalb von 2 bis 3 Stunden. Beim Versuche, ihn abzufiltrieren, zersetzt er sich schnell unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Etwas haltbarer ist die blaue Lösung, die man bei Zugabe von Brom zu der Lösung der Base in Alkohol erhält.

Chromylchlorid läßt in Chlorkohlenstofflösung unlösliche blaue Flocken ausfallen, die bei Anwesenheit überschüssiger Base einige Zeit haltbar sind. Von einer titrimetrisch eingestellten Chromylchloridlösung wurden 2 Mol aufgenommen. Der Niederschlag wurde dann schnell schwarz. Aus einer so veränderten Substanz konnte durch Behandeln mit schwefliger Säure keine einheitliche Verbindung mehr zurückgewonnen werden.

Die blaue Anlagerungsverbindung von Chromylchlorid an Triphenylamin und die Darstellung von Tetraphenylbenzidin.

Zu 50 ccm einer $^1/_{100}$ n-Lösung von Triphenylamin in Chlorkohlenstoff wurde eine annähernd gleich verdünnte jodometrisch bestimmte Chromylchloridlösung im gleichen Lösungsmittel aus der Bürette zugegeben. Die blaugrüne Additionsverbindung fiel aus, bis nach Zusatz der äquivalenten Menge kein weiter zugesetztes Chromylchlorid die Fällung vermehrte. Die in den ersten Minuten rein grünblaue Farbe des Niederschlags wird im Verlauf $^1/_2$ Stunde

Digitized by Google

grau. Zur Wiedergewinnung des Triphenylamins wurde gleich nach dem Fällen durch Schütteln mit schwefliger Säure die blaue Verbindung zersetzt, die Chlorkohlenstofflösung getrocknet und abdestilliert. Es verblieb ein Rückstand, der zum größten Teil in Alkohol leicht löslich war und das bei 127° schmelzende Triphenylamin auskrystallisieren ließ. Bei mehreren Versuchen wurde gefunden, daß nur ganz frisch ausgefällte Anlagerungsverbindung bei ihrer Zersetzung Triphenylamin als Hauptprodukt ergibt. Die Umwandlung ist an dem Übergang in die graue Farbe erkennbar. Im Maximum wurde 90 Proc. des Triphenylamins zurückerhalten.

Tetraphenylbenzidin. Die doppelte Menge Chromylchlorid wie oben angegeben, mußte zugegeben werden, bis sich an der gelben Farbe des überstehenden Chlorkohlenstoffs und der Reaktion der Flüssigkeit mit Triphenylaminlösung zeigte, daß kein Chromylchlorid mehr absorbiert wurde. Der Niederschlag wurde sehr dunkel und nach einigem Stehen beinahe schwarz. Beim Schütteln mit schwefliger Säure wird der Niederschlag entfärbt. Der Rückstand des getrockneten und abdestillierten Chlorkohlenstoffs wurde aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt Tetraphenylbenzidin vom Schmelzp. 225° mit den von Wieland angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute betrug 70 Proc. des angewandten Triphenylamins. In Chlorkohlenstoff gelöst, läßt das Tetraphenylbenzidin mit Chromylchlorid einen Niederschlag fallen, der in seiner Farbe mit dem aus Triphenylamin erhaltenen übereinstimmt, sich aber längere Zeit unverändert hält.

Einwirkung von Stickdioxyd auf Triphenylamin. Trinitrotriphenylamin.

Man läßt zu dem in Ligroin gelösten Triphenylamin die etwa dreifach molekulare Menge von in Ligroin gelöstem Stickdioxyd zutropfen. Jeder Tropfen verursacht anfangs das Auftreten einer vergänglichen blaugrünen Färbung. Alsbald scheidet sich eine gelbe Verbindung aus, die, aus

Digitized by Google

Aceton umkrystallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 280° ergab.

Nach ihren Eigenschaften und einer zur Kontrolle ausgeführten Analyse zeigt sie volle Identität mit dem schon von Heydrich[1]) dargestellten Trinitrotriphenylamin.

0,1360 g Subst.: 0,2848 g CO_2, 0,0442 g H_2O. — 0,1618 g Subst.: 20 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{18}H_{15}N_4O_6$	Ber.	C 56,82	H 3,18	N 14,74
	Gef.	„ 57,11	„ 3,64	„ 14,51.

Über die Einwirkung Grignardscher Lösungen auf aromatische Thioketone;

von *Alexander Schönberg.*

(Experimentell mitbearbeitet von *Agnes Rosenbach* und *Otto Schütz.*)

(5. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.[2]))

[Mitteilungen aus dem Org. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 22. Januar 1927.)

Während wir über die Einwirkungen von Grignardschen Lösungen auf Sauerstoffketone gut unterrichtet sind, ist über die Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Thioketone bisher kaum etwas bekannt geworden.[3]) Wir haben Verbindungen der Thiobenzophenonreihe (I) in dieser Richtung untersucht und gefunden, daß eine Anzahl dieser Verbindungen sich mit Grignardschen Lösungen lebhaft umsetzt. Hierbei entstehen aus den intensiv farbigen Thioketonen farblose, gut krystallisierende Substanzen,

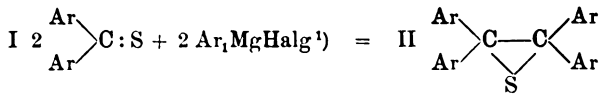
[1]) a. a. O. [2]) 4. Mitteilung: B. 58, 580 (1926).

[3]) Vgl. jedoch eine kurze vorl. Mitteilung, A. Schönberg, B. 58, 1796 (1925).

Digitized by Google

deren Konstitution aufgeklärt werden konnte. Es handelt sich um Derivate des Äthylensulfids, und zwar um Verbindungen der Tetra-aryl-äthylen-sulfidreihe (II).

Den Verlauf der Reaktion, welche eintritt, wenn man aromatische Thioketone grignardiert, zeigt folgende Gleichung:



$$\text{I } 2\,\text{Ar}_2\text{C:S} + 2\,\text{Ar}_1\text{MgHalg}^1) = \text{II } \text{Ar}_2\text{C}(\text{S})\text{C}\text{Ar}_2 + \text{Ar}_1\text{Ar}_1 + \text{MgHalg}_2 + \text{MgS}$$

(Schema A).

Aus dieser Gleichung ersieht man, daß aus ein und demselben Thioketon bei der Grignardierung immer ein und dasselbe Tetra-aryl-äthylensulfid entsteht, ganz gleich mit welcher Grignardschen Verbindung man arbeitet. Die Ausbeuten der Reaktion hängen jedoch sowohl von der Art des Thioketons als auch von der Art des Grignardierungsmittels ab. Wenig bewährt haben sich als Grignardierungsmittel die Mg-Verbindungen aus Jodmethyl und Bromäthyl, dagegen haben sich unter anderem bewährt die Mg-Verbindungen aus Brom- und Chlorbenzol, α-Bromnaphtalin und o-Bromanisol. *Einige* Thioketone lassen sich jedoch selbst bei Anwendung *dieser* Grignardierungsmittel nur sehr unvollkommen in die ihnen entsprechenden Äthylensulfidderivate überführen. *Andere* Thioketone liefern hingegen befriedigende Ausbeuten, so erhält man z. B. bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das leicht zugängliche p-Dianisyl-thioketon das entsprechende Äthylensulfidderivat in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th.

Theoretische Ausbeuten wurden niemals beobachtet; es bilden sich nämlich bei der Grignardierung aromatischer Thioketone in allen Fällen neben den Verbindungen der Äthylensulfidreihe ganz anders geartete widerlich riechende Umsetzungsprodukte, auf welche nicht näher eingegangen werden soll, da ihre Konstitution noch nicht ganz aufgeklärt ist.

Die Konstitution der Tetra-aryl-äthylensulfide (II) aufzuklären, war dagegen verhältnismäßig einfach. Sie ergab

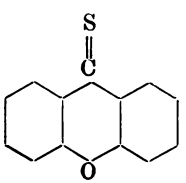
---

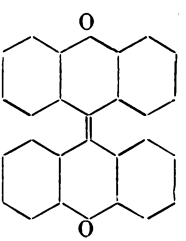
[1]) Halg = Cl oder Br.

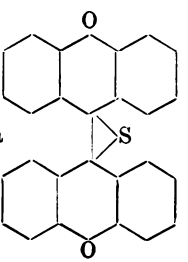
Digitized by Google

sich aus ihrer Zusammensetzung, der Größe des Molekulargewichtes und aus ihrem chemischen Verhalten. Diese Verbindungen spalten nämlich beim Erwärmen, insbesondere beim Schmelzen, S ab und gehen hierbei in die ihnen entsprechenden Äthylenverbindungen über (vgl. Schema C). Dies Verhalten ist, wie H. Staudinger und Siegwart[1]) schon vor einigen Jahren zeigen konnten, charakteristisch für die Verbindungen der Tetra-aryl-äthylensulfidreihe.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat es sich jedoch gezeigt, daß einige Derivate des Thiobenzophenons sich bei der Grignardierung etwas anders verhalten als man nach den bisherigen Ausführungen erwarten sollte. Zu den Verbindungen, die sich bei der Grignardierung anormal verhalten, gehört z. B. das Xanthion (III), welches als o,o'-disubstituiertes Thio-benzophenon aufgefaßt werden kann. Bei der Grignardierung von *Xanthion* erhält man nämlich nicht die entsprechende Äthylensulfidverbindung (IVa), sondern man erhält *Dixanthylen* (IV). Die Bildung von Dixanthylen konnte aufgeklärt werden. Es bildet sich bei der Grignardierung von Xanthion in der Tat zuerst die entsprechende Äthylensulfidverbindung. Diese ist aber bei Zimmertemperatur nicht beständig, sondern spaltet alsbald Schwefel ab und geht in Dixanthylen über.

III 

IV 

IVa 

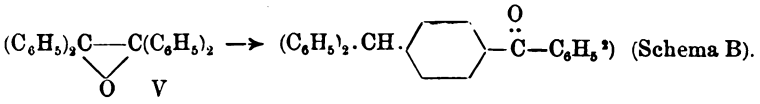
Überhaupt hat es sich gezeigt, daß die Verbindungen der Tetra-aryl-äthylensulfidreihe sich beim Erwärmen insofern verschieden verhalten, als die einen, wie ich eben an einem Beispiel zeigen konnte, schon bei Zimmertemperatur leicht ihr Schwefelatom abspalten, während bei anderen,

[1]) H. Staudinger u. Siegwart, Helv. 3, 383 (1920); C. 1921, III, 217.

Digitized by Google

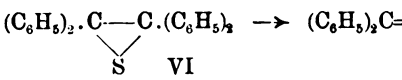
so z. B. beim Stammkörper, dem Tetra-phenyl-äthylensulfid, sich diese Abspaltung selbst bei 100° langsam vollzieht.[1])

Das Tetra-phenyl-äthylensulfid und seine Derivate (VI) gleichen in ihrem chemischen Verhalten in der Wärme weniger dem Tetra-phenyl-äthylenoxyd (V) als dem sym. Tetra-phenyl-dichlor-äthan (VII), vgl. Schema B, C und D.



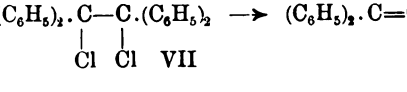
$(C_6H_5)_2C—C(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2.CH.$ (Schema B).

V



$(C_6H_5)_2.C—C.(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + S$ (Schema C).

VI



$(C_6H_5)_2.C—C.(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2.C{=}C.(C_6H_5)_2 + Cl_2$ (Schema D).

VII

W. Schlenk[3]) hat schon vor Jahren darauf hingewiesen, daß zwischen der Dissoziation der Hexa-aryläthane und der ihnen entsprechenden Tetra-aryl-dichloräthane Zusammenhänge bestehen in dem Sinne, daß die Reihe des Biphenyls gegenüber der des einfachen Phenyls erhöhte Dissoziationstendenz zeigt.

Es fragt sich, ob zwischen den Hexa-aryläthanen und den ihnen entsprechenden Tetra-aryl-äthylensulfiden ebenfalls analoge Zusammenhänge bestehen. Indem wir uns eine endgültige Antwort vorbehalten, möchten wir auf folgende Übereinstimmung hinsichtlich der in der Richtung der Pfeile zunehmenden Dissoziationstendenz hinweisen:

Hexaphenyl-äthan ⟶ *Diphenyl-dixanthyl*

Tetraphenyl-äthylensulfid VI ⟶ *Dixanthylen-sulfid* IVa.

Zum Schlusse sei noch auf 2 Eigenschaften der Tetra-aryl-äthylensulfide (II) hingewiesen, welche, wie wir fanden, charakteristisch für diese Verbindungen sind. Es handelt

---

[1]) Vgl. A. Schönberg, Z. Ang. **39**, 1505 (1926).

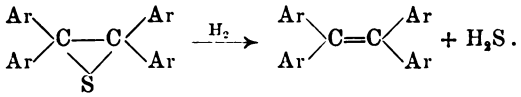
[2]) Vgl. M. Delacre, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**, 1149 (1909).

[3]) A. **394**, 211 (1912).

Digitized by Google

sich um ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel und ihre Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen.

Gegen Reduktionsmittel sind die Verbindungen der Tetra-aryl-äthylensulfidreihe recht empfindlich. Reduziert man in saurer Lösung, so entweicht H_2S und es bleibt die den Äthylensulfidderivaten entsprechende Äthylenverbindung zurück.



Was ihre Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen angeht, so hat sich ergeben, daß die Verbindungen der Tetra-aryl-äthylensulfidreihe mit einer großen Anzahl anderer organischer Verbindungen zu Molekülverbindungen zusammentreten, so z. B. mit Benzol, Aceton usw., auch in dieser Hinsicht gleichen die Verbindungen der Tetra-aryl-äthylensulfidreihe dem Hexa-phenyläthan bzw. dem Triphenyl-methyl.

Bei dieser Untersuchung wurden wir durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, welcher wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank sagen.

Beschreibung der Versuche.

Tetra-anisyl-äthylensulfid.

Zu einer Grignardschen Lösung aus 5 g Brombenzol, etwas mehr als der berechneten Menge Magnesium und 25 ccm Äther gab man 5,5 g p-Dianisyl-thioketon[1]), teilweise gelöst, teilweise suspendiert in 250 ccm Äther. Man kochte $2\,^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß. Dann ließ man 12 Stunden stehen, filtrierte die fast farblosen Krystalle, welche sich abgeschieden hatten, ab und wusch sie mit verdünnter Salzsäure.[2]) Sie wurden ge-

[1]) Darstellung: Gattermann, B. 28, 2869 (1895).

[2]) Die ätherische Mutterlauge wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt (H_2S-Entwicklung), die ätherische Schicht isoliert, getrocknet und eingeengt. Es fielen weitere Mengen Tetra-anisyl-äthylensulfid neben wenig krystallisationsfreudigen, harzigen, schlecht riechenden Massen.

Digitized by Google

trocknet (3,9 g) und aus Tetrachlorkohlenstoff von 50° umkrystallisiert.

So wurde das Tetra-anisyl-äthylensulfid in farblosen Krystallen erhalten, welche in heißem Benzol mäßig löslich, in siedendem Aceton schwer, in Äther und Essigsäure-äthylester sehr schwer löslich sind. Sie schmelzen unscharf bei etwa 205° (gelbe Schmelze) und zerfallen bei dieser Temperatur in Tetra-anisyl-äthylen und Schwefel. Tetra-anisyl-äthylensulfid löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, welche nach Zusatz von Wasser in Violett umschlägt. Durch nascierenden Wasserstoff wird Tetra-anisyl-äthylensulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Tetra-anisyl-äthylen übergeführt.

21,690 mg Subst.: 59,055 mg CO_2, 11,560 mg H_2O. — 21,485 mg Subst.: 10,730 mg $BaSO_4$. — 0,1537 g Subst. in 21 g Naphtalin: Δ = 0,107. — 0,2083 g Subst. in 21 g Naphtalin: Δ = 0,141.

$C_{30}H_{28}O_4S$	Ber.	C 74,33	H 5,82	S 6,62	M 484,3
	Gef.	„ 74,25	„ 5,96	„ 6,86	„ 472, 485.

Auch mit den Grignardschen Lösungen aus α-Bromnaphtalin, o-Bromanisol und Jodbenzol haben wir Dianisylthioketon umgesetzt und Tetra-anisyl-äthylensulfid in guter Ausbeute erhalten. Schlecht ist die Ausbeute jedoch bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid.

Molekülverbindungen des Tetra-anisyl-äthylensulfids.

Wird Tetra-anisyl-äthylensulfid aus Benzol (Aceton) von 60° schnell umkrystallisiert, so erhält man seine Molekülverbindung mit Benzol (Aceton) in farblosen Krystallen. Erwärmt man diese, so verlieren sie zwar das Krystallbenzol (Aceton), jedoch findet gleichzeitig ein Übergang des Äthylensulfids in die Äthylenverbindung statt (Schema C, p-CH_3.O.C_6H_5 — statt C_6H_5 —).

0,1198 g Subst.: 0,3343 g CO_2, 0,0644 g H_2O. — 23,260 mg Subst.: 9,830 mg $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}O_4S + C_6H_6$	Ber.	C 76,82	H 6,09	S 5,73
	Gef.	„ 76,14	„ 6,01	„ 5,80.

19,815 mg Subst.: 8,880 mg $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}O_4S + C_3H_6O$	Ber. S 5,95	Gef. S 6,14.

Digitized by Google

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Tetra-anisyl-äthylensulfid.

1 g Tetra-anisyl-äthylensulfid in 50 ccm Eisessig wurde mit Zinkpulver (oder Magnesiumspänen) versetzt und etwas wäßrige Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugefügt. Man kochte am Rückflußkühler (lebhafte H_2S-Entwicklung) bis die organische Substanz in Lösung gegangen war und setzte das Kochen dann noch 30 Minuten fort. Hierauf wurde in der Hitze filtriert, aus dem Filtrat schied sich Tetra-anisyl-äthylen in farblosen Krystallen ab. Säulen aus Eisessig. Siedep. 186°. Schmelzpunktmischprobe mit einem Präparat dargestellt nach L. Gattermann[1]) ergab keine Depression.

20,580 mg Subst.: 60,200 mg CO_2, 11,900 mg H_2O.

$C_{30}H_{28}O_4$	Ber.	C 79,55	H 6,25
	Gef.	„ 79,78	„ 6,43.

Thermische Zersetzung von Tetra-anisyl-äthylensulfid.

0,5 g Substanz wurden in einem Kölbchen im Ölbade 90 Minuten lang erwärmt (Temperatur des Bades 240°). Nach dem Erkalten wurde der gelbe Kolbeninhalt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt Tetra-anisyl-äthylen in fast theoretischer Ausbeute. Mischschmelzprobe mit einem Kontrollpräparat ergab keine Depression.

21,090 mg Subst.: 61,600 mg CO_2, 11,890 mg H_2O.

$C_{30}H_{28}O_4$	Ber.	C 79,55	H 6,25
	Gef.	„ 79,66	„ 6,30.

Diphenylbestimmung. Um die Mengen Diphenyl, welche bei der Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Dianisyl-thioketon entstehen, festzustellen, ist es nötig, von der gebildeten Menge Diphenyl diejenigen Mengen in Abzug zu bringen, die sich schon bei der Einwirkung von Mg auf Brombenzol bilden. Es ergab sich, daß wir unter den von uns gewählten Bedingungen aus 10 g Brombenzol bei 3 Versuchen 0,20, 0,24 und 0,30 g Diphenyl erhielten.

Die Grignardsche Lösung aus 10 g Brombenzol wurde 2½ Stunden rückfließend gekocht und hierauf mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Schicht isoliert, mit Na-Sulfat getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt

[1]) B. 28, 2874 (1895).

Digitized by Google

nach Reinigung obige Mengen Diphenyl (Ber. C 93,45, H 6,54; Gef. 93,31, H 6,62).

Eine Grignardlösung aus 10 g Brombenzol setzten wir mit 8,25 g Dianisyl-thioketon in 150 ccm Benzol um. Nachdem der Umsatz beendet, wurde das Reaktionsprodukt mit wäßriger Salzsäure zersetzt, die wäßrige Schicht abgelassen, der Rest im Vakuum zur Trockne gebracht und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden die übergehenden Mengen Diphenyl bestimmt, ebenso die Mengen Tetra-anisyl-äthylensulfid, die im Kolben zurückblieben.

Nach Abzug von 0,25 g Diphenyl ergab sich, daß 89 Proc. der berechneten Menge Diphenyl bei der Grignardierung von Dianisyl-thioketon mit Phenyl-magnesium-bromid aufgefunden wurden (Mittelwert aus 3 Versuchen).

Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf p,p'-Diäthoxy-thiobenzophenon.

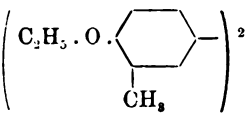
Zu einer Grignardlösung aus 10 g Brombenzol wurde 9,2 g Diäthoxy-thiobenzophenon in 200 ccm Äther hinzugefügt. Man kochte 4 Stunden am Rückflußkühler, isolierte nach Erkalten die Krystalle, welche sich ausgeschieden haben, engte die Mutterlauge auf 100 ccm ein und schüttelte sie gründlich mit verdünnter Salzsäure. Aus der isolierten ätherischen Schicht fielen nach einigen Tagen weitere Krystallmengen. Das *p,p',p'',p'''-Tetraäthoxy-tetraphenyl-äthylen-sulfid* wurde zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Äther umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen erhalten. Zersetzungspunkt unscharf bei 156°, gelbe Schmelze. Es zerfällt in der Wärme in Tetra-äthoxy-tetraphenyl-äthylen und Schwefel. Die Einwirkung nascierenden Wasserstoffs (wie bei dem Tetra-anisyl-äthylensulfid näher beschrieben) führt zur Bildung von Tetra-äthoxy-tetraphenyl-äthylen und H_2S. Wenig löslich in Methylalkohol, ist in siedendem Äther viel leichter löslich als die entsprechende *Methoxy*verbindung. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, welche bei Zusatz von Wasser in Violett umschlägt.

20,270 mg Subst.: 8,400 mg $BaSO_4$. — 20,93 mg Subst.: 57,64 mg CO_2, 12,74 mg H_2O.

$C_{34}H_{36}O_4S$	Ber.	C 75,50	H 6,73	S 5,96
	Gef.	„ 75,11	„ 6,81	„ 5,69.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf 4,4'-Diäthoxy-5,5'-dimethyl-thiobenzophenon[1]),



liefert, wie erwartet, daß 4,4'4''4'''-Tetra-äthoxy-5,5'5''5'''-tetra-methyl-tetraphenyl-äthylensulfid, jedoch ist es schwer, diesen Körper, welcher sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe auflöst, analysenrein zu erhalten, da es sehr leicht beim Umkrystallisieren Schwefel abspaltet und in den entsprechenden Äthylenkörper übergeht. Wir haben daher davon abgesehen, das Äthylensulfid analysenrein darzustellen, sondern das bei der Grignardierung des Thioketons entstehende Rohprodukt direkt in den Äthylenkörper übergeführt. Man erreicht dies schon durch längeres Kochen des Rohproduktes mit Aceton.

So wurde das 4,4'4''4'''-Tetra-äthoxy-5,5'5''5'''-tetra-methyl-tetraphenyl-äthylen in Krystallen erhalten, welche mit einem Produkt, dargestellt nach Gattermann, identisch waren (Schmelzpunktsmischprobe).

$C_{38}H_{44}O_4$	Ber. C 80,85	H 7,85
	Gef. „ 80,43	„ 7,73.

Die Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf p,p'-Dimethoxy-m,m'-dimethyl-thiobenzophenon verlief, wie bei der Diäthoxyverbindung beschrieben ist. Auch hier ist die entsprechende Äthylensulfidverbindung schwer analysenrein zu erhalten, da sie sehr leicht S abspaltet. Wir führten sie daher, wie beschrieben, in den entsprechenden Äthylenkörper über, dessen Konstitution durch Analyse sowie durch direkten Vergleich mit einem Produkt, dargestellt nach L. Gattermann (Mischschmelzprobe), sichergestellt wurde.

Bildung von Dixanthylen (IV) *bei der Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Xanthion* (III).

Xanthion setzt sich nur langsam mit Grignardschen Lösungen um, selbst bei stundenlangem Kochen von Xan-

[1]) Das Präparat wurde durch Einwirkung von Thiophosgen auf o-Kresol-äthyläther nach L. Gattermann, B. 28, 2869 (1895) dargestellt, welcher jedoch offen ließ, welches der möglichen Stellungsisomeren vorliegt. Daß dem Produkt die oben angegebene Konstitution zukommt, ergibt sich aus den Untersuchungen von A. Schönberg, B. 58, 1797 und 98 (1925).

Digitized by Google

thion (1 Mol) in Äther mit Phenyl-magnesiumbromid (10 Mol) bleibt der größte Teil des Xanthion unverändert.

Zu einer (filtrierten) Grignardschen Lösung aus 7,4 g Brombenzol, etwas mehr als der berechneten Menge Magnesium und 20 ccm Äther gaben wir 1 g Xanthion in 150 ccm Äther und kochten 15 Stunden am Rückflußkühler. Hierauf ließ man erkalten und zersetzte das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure (H_2S-Entwicklung). Es hinterblieb ein hellgelber Niederschlag, der unlöslich in Säuren war. Die ätherische Phase wurde isoliert, getrocknet und hierauf der Äther verjagt. Der Rückstand, welcher aus Xanthion und Dixanthylen bestand, wurden mit dem oben erwähnten hellgelben Niederschlag vereinigt und mit heißem Äther, in welchen Xanthion leicht löslich, Dixanthylen aber sehr schwer löslich ist, ausgezogen. Der Rückstand war schwefelfrei und bestand aus 0,1 g Dixanthylen (IV) von großer Reinheit. Zur Analyse wurde es in Benzol gelöst und mit Äther ausgefällt. Schmelzp. 315°. Mischschmelzprobe mit einem Präparat von Kahlbaum ergab keine Depression.

21,740 mg Subst.: 69,020 mg CO_2, 9,00 mg H_2O.

$C_{26}H_{16}O_2$	Ber.	C 86,66	H 4,44
	Gef.	„ 86,58	„ 4,63.

Im Anschluß an diesen Versuch stellten wir fest, daß Xanthion in Äther mit Mg-Spänen 26 Stunden rückfließend gekocht, nicht in merkbarer Weise angegriffen wurde.

Digitized by Google

Beziehung zwischen Konstitution und Wärmebeständigkeit organischer Verbindungen. Über die thermische Zersetzung der Mercaptole;

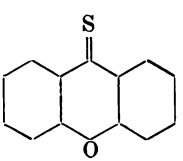
von *Alexander Schönberg* und *Otto Schütz.*

(6. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.[1])

Die Arbeiten über den thermischen Zerfall organischer Verbindungen[2]) des einen von uns wurden fortgesetzt und Mercaptole in dieser Hinsicht untersucht.

Es ergab sich, daß die farblosen Mercaptole aromatischer Ketone zum Teil recht wärmeempfindliche Körper sind, und daß sie teilweise schon bei 120—150° sich unter Zersetzung blau, grün oder rot färben. Ohne auf den Mechanismus der Zersetzung an dieser Stelle näher einzugehen (eine ausführliche Mitteilung wird folgen), sei darauf hingewiesen, daß bei der thermischen Zersetzung der Benzylmercaptole aromatischer Ketone (I) die ihnen entsprechenden intensiv-farbigen (blau, grün oder roten) Thioketone (II) neben farblosen Verbindungen wie H_2S und $C_6H_5CH = CHC_6H_5$ gebildet werden. Die Temperatur, bei welcher diese Reaktion eintritt, ist sehr verschieden, sie hängt von der Natur des Radikals (Ar) ab.

$$\underset{\text{I}}{Ar_2 : C : (S . CH_2 . C_6H_5)_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{Ar_2 : C : S.}$$



III

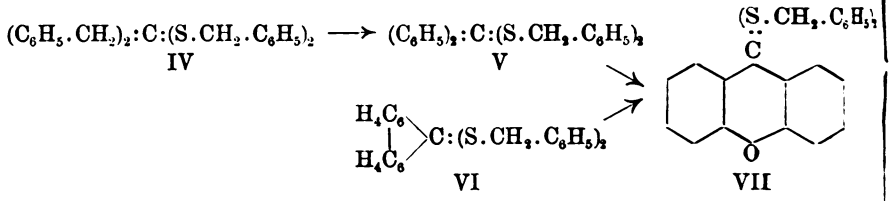
Um unsere geringen Kenntnisse von der Beziehung zwischen Konstitution und Wärmebeständigkeit organischer Verbindungen zu vermehren, haben wir eine Anzahl von

[1]) 5. Mitteilung voranstehend.

[2]) Vgl. A. Schönberg, B. 58, 580 (1925).

Digitized by Google

Mercaptolen in dieser Hinsicht untersucht. Ein Teil der Resultate zeigen die folgenden Gegenüberstellungen, in denen die steigende Dissoziationstendenz durch die Pfeile ausgedrückt ist.



sym. Tetrabenzyl-diphenyl-äthan[1]) → *Hexaphenyläthan*[2]) → *Diphenyl-dixanthyl*[4])
Diphenyl-biphenylenäthan[3]) → *Diphenyl-dixanthyl*[4])

Ob Fluorenon-dibenzyl-mercaptol (VI) wärmebeständiger oder -unbeständiger als das Benzophenon-dibenzyl-mercaptol (V) ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, jedoch ist es beständiger als Xanthon-dibenzyl-mercaptol (VII), ein Verhältnis, das sich zwischen *Diphenyl-biphenylenäthan*[3]) und *Diphenyl-dixanthyl*[4]) wieder findet.

Die Gegenüberstellungen (siehe oben) zeigen, daß zwischen der Dissoziationstendenz der Hexaaryl-äthane und der Diaryl-benzyl-mercaptole Beziehungen bestehen: Substituenten, die im Gebiete der Hexa-aryl-äthane dissoziationsverstärkend wirken, üben im Gebiete der Diaryl-benzyl-mercaptole dieselbe Wirkung aus. Ob es sich um eine allgemein gültige Regel handelt, werden weitere Versuche ergeben.[5])

Die Prüfung der Wärmebeständigkeit der Mercaptole war verhältnismäßig einfach. Die Mercaptole sind farblose Verbindungen; die Thioketone, die in der Wärme gebildet werden, sind intensiv farbig (blau, grün oder rot). Die Bildung von Thioketonen beim Erwärmen der Mercaptole

[1]) Ziegler u. Schnell, A. 437, 236 u. 254 (1924).

[2]) Vgl. P. Walden: „Chemie der freien Radikale". Leipzig 1924, S. 288, 289.

[3]) Vgl. W. Schlenk, Herzenstein u. Weickel, B. 43, 1754 (1910).

[4]) Vgl. P. Walden: „Chemie der freien Radikale". S. 288.

[5]) Nachschrift bei der Korrektur: Diese Regel hat sich auch weiterhin bewährt.

Digitized by Google

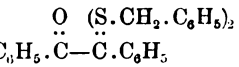
macht sich äußerlich dadurch bemerkbar, daß die ursprünglich farblose Schmelze der Mercaptole sich blau, grün oder rot färbt. Ein Beispiel soll diese Methode noch deutlicher machen.

Um die relative thermische Beständigkeit des Benzophenon-dibenzyl-mercaptols (V) und des Xanthon-dibenzyl-mercaptols (VII) festzulegen, wurden Proben beider Substanzen in zwei gleiche einseitig geschlossene Capillarröhrchen gebracht und diese im Vakuum zugeschmolzen. Hierauf wurden beide Röhrchen in ein vorgewärmtes Bad von 148° getaucht; nach 1 Minute zog man die Röhrchen aus dem Bade. Beide Substanzen waren geschmolzen. Die Schmelze des Benzophenon-dibenzyl-mercaptols war farblos, die des Xanthon-dibenzyl-mercaptols jedoch grün (Bildung von Xanthion [III]).

Die Schmelze des Benzophenon-dibenzyl-mercaptol erstarrte nach kurzer Zeit und zeigte den unveränderten Schmelzp. 145,5°, woraus sich ergab, daß dieses im Gegensatz zum Xanthon-dibenzyl-mercaptol durch obige Behandlung nicht zersetzt worden war. Das Benzophenon-dibenzyl-mercaptol ist somit wärmebeständiger als das Xanthon-dibenzyl-mercaptol.

Es sei darauf hingewiesen, daß man nach dieser Reaktion auch Thio-ketone *darstellen* kann. Wir haben so eine Anzahl von Thio-ketonen erhalten und beschreiben als Beispiel in dieser Mitteilung die Darstellung des Xanthion (III) aus Xanthon-dibenzyl-mercaptol (VII).

Von den in dieser Mitteilung erwähnten Mercaptolen ist das *Benzophenon-dibenzyl-mercaptol* (V) [1]) und das *Benzil-dibenzyl-monomercaptol* (VIII) [2])

VIII 

schon beschrieben. Die anderen Mercaptole erhielten wir entweder nach der üblichen Methode durch Einwirkung von Benzylhydrosulfid auf das Keton in Gegenwart von Salzsäure oder durch Einwirkung von Benzylhydrosulfid auf Diaryl-ketochloride (erhalten durch Erwärmen der Ketone mit Oxalylchlorid).

Die untersuchten Mercaptole geben, wie wir fanden, charakteristische Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure.

---

[1]) Th. Posner, B. 35, 2345 (1902).

[2]) Th. Posner, B. 35, 500 (1902).

Digitized by Google

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sagen wir auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung unseren ergebenen Dank.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit *M. Arend*, *F. Kaplan* und *U. Ostwald*.)

Fluorenon-dibenzyl-mercaptol (VI).

Eine Lösung von 7 g Fluorenon (Kahlbaum), 9,7 g Benzylhydrosulfid und wasserfreiem Chlorzink in 100 ccm Eisessig wurde mit getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Mercaptol schied sich nach einigen Stunden zum Teil als Öl, das später fest wurde, ab, zum Teil fiel es krystallin aus. Nach 24stündigem Stehen wurde die feste Phase isoliert; aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen durch Fällen mit Wasser gewonnen werden. Das Mercaptol wurde mit Eisessig und Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 13 g.

Fluorenon-dibenzyl-mercaptol krystallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen, aus wenig Äther in großen, derben, schön ausgebildeten Krystallen. Schmelzp. 101° (farblose Schmelze).

Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heißem Äther, schwer in Methanol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

20,460 mg Subst.: 59,055 mg CO_2, 10,010 mg H_2O. — 19,870 mg Subst.: 22,700 mg $BaSO_4$.

$C_{27}H_{22}S_2$	Ber.	C 78,99	H 5,41	S 15,63
	Gef.	„ 78,72	„ 5,47	„ 15,69.

Vergleichende Untersuchung der Wärmeempfindlichkeit des Fluorenon-dibenzyl-mercaptols (VI) und des Xanthon-dibenzyl-mercaptols (VII).

Die Untersuchung wurde, wie im theoretischen Teil der Arbeit näher beschrieben, durchgeführt. Die Proben der Substanzen wurden 1 Minute in ein Bad von 128° getaucht und hierauf herausgezogen. Die Schmelze des Xanthon-dibenzylmercaptols war intensiv grün, die des Fluorenon-dibenzylmercaptols farblos. Letztere erstarrte zu Krystallen (nach Reiben mit einem Pt-Draht), welche unverändert bei 101° schmolzen.

Digitized by Google

Dibenzyl-keton-dibenzyl-mercaptol (IV).

Zu 1 Mol Dibenzylketon (Kahlbaum), gelöst in Eisessig, fügte man 2 Mol Benzylsulfhydrat, sättigte mit trocknem Chlorwasserstoff und ließ 24 Stunden stehen. Die abgeschiedenen Krystalle und die aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser gewonnene Substanz wurden aus Alkohol umkrystallisiert.

Dibenzylketon-dibenzyl-mercaptol krystallisiert in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 103° (farblose Schmelze). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Äther. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

20,680 mg Subst.: 22,550 mg $BaSO_4$. — 20,290 mg Subst.: 58,570 mg CO_2, 10,900 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}S_2$	Ber.	C 79,03	H 6,40	S 14,57
	Gef.	„ 78,73	„ 6,01	„ 14,98.

Bei einem wie beschrieben ausgeführten Beständigkeitsvergleich — es wurden die Proben der Substanzen 1 Minute in ein vorgewärmtes Bad von 195° getaucht — war die Schmelze des Benzophenons-dibenzyl-mercaptols blau, die des Dibenzylketon-dibenzyl-mercaptols farblos. Letztere erstarrte nach Reiben mit einem Pt-Draht. Schmelzpunkt unverändert 103°.

Xanthon-dibenzyl-mercaptol (VI).

9,8 g Xanthon (Kahlbaum) wurden mit 20 g Oxalylchlorid 5 Stunden rückfließend gekocht und das Reaktionsprodukt darauf bei 100° im Vakuum zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende feste Xanthondichlorid wurde in 40 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 13 g Benzylhydrosulfid in 20 ccm Benzol vorsichtig versetzt. Es trat eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde 5 Stunden gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Hierauf wurde das Benzol verjagt und das Mercaptol mit wenig Alkohol in der Kälte gewaschen und aus Alkohol, dann aus Ligroin krystallisiert.

Das Xanthon-dibenzyl-mercaptol krystallisiert in farblosen Krystallen. Schmelzp. 118–119° (grüne Schmelze). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heißem Äther, schwer in Alkohol.

Digitized by Google

In konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich.

20,860 mg Subst.: 57,890 mg CO_2, 9,510 mg H_2O. — 20,785 mg Subst.: 23,370 mg $BaSO_4$.

$C_{27}H_{22}S_2O$	Ber.	C 76,02	H 5,20	S 15,02
	Gef.	„ 75,69	„ 5,10	„ 15,44.

Darstellung von Xanthion (III) *durch thermische Zersetzung seines Mercaptols* (VII).

Man erhitzte 4 g Mercaptol in einem Rundkölbchen im Vakuum 15 Minuten auf 205°. Nach dem Erkalten löste man in 10 ccm heißem Benzol. In der Kälte fielen reichliche Mengen Xanthion, die noch mehrmals aus Benzol umkrystallisiert wurden. So wurden 0,5 g analysenreine Substanz vom Schmelzp. 156° (Mischprobe)[1]) erhalten; in den Mutterlaugen fanden sich weitere Mengen.

19,910 mg Subst.: 53,490 mg CO_2, 6,990 mg H_2O. — 21,880 mg Subst.: 24,410 mg $BaSO_4$.

$C_{13}H_8OS$	Ber.	C 73,55	H 3,8	S 15,12
	Gef.	„ 73,44	„ 3,92	„ 15,32.

p,p'-Dianisylketon-dibenzyl-mercaptol.

7,5 g p,p'-Dianisylketon wurden mit 10 g Oxalylchlorid rückfließend 2 Stunden gekocht[2]) und das so erhaltene Ketochlorid mit 8 g Benzylhydrosulfid, wie beim Xanthon angegeben, umgesetzt. So wurde p,p'-Dianisylketon-dibenzyl-mercaptol in farblosen Krystallen (aus Methanol) erhalten, die bei 81,5° farblos schmelzen. Beim weiteren Erhitzen färbte sich die Schmelze allmählich blau. Das Mercaptol ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, sehr schwer in Alkohol. In konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich.

---

[1]) Kontrollpräparat, dargestellt nach R. Meyer u. Szanecki, B. 33, 2577 (1900).

[2]) Vgl. F. Straus u. A. Dützmann, J. pr. 103, 43 (1921).

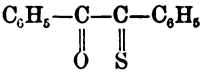
Digitized by Google

19,230 mg Subst.: 51,840 mg CO_2, 10,090 mg H_2O. — 20,350 mg Subst.: 20,300 mg $BaSO_4$.

$C_{29}H_{28}O_2S_2$	Ber.	C 73,67	H 5,97	S 13,58
	Gef.	„ 73,52	„ 5,87	„ 13,70.

Verhalten des Benzil-benzyl-monomercaptols in der Wärme (VIII).

Wir fanden, daß die farblose Substanz[1]) zwar farblos schmilzt, daß jedoch die Schmelze bei etwa 200° eine blaugrüne Farbe annimmt. Es wird zur Zeit untersucht, ob Benzil-benzyl-monomercaptol sich in der Wärme unter Bildung des bisher noch nicht beschriebenen Thiobenzils



zersetzt und wir bitten, uns die Darstellung von Monothio-1,2-diketonen auf diesem Wege zu überlassen.

p-Anisil-benzyl-monomercaptol.

Man löste p-Anisil in Eisessig, gab etwas mehr als die berechnete Menge Benzylsulfhydrat hinzu und überließ die Lösung unter Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff sich selbst. Nach 48 Stunden wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die Fällung wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, so wurde das Anisil-benzyl-monomercaptol in farblosen Krystallen erhalten. Schmelzp. 112,5°. Die Schmelze ist bei dieser Temperatur farblos. Bei höherer Temperatur wird die Schmelze grün. Das Mercaptol löst sich in roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

20,060 mg Subst.: 52,810 mg CO_2, 10,340 mg H_2O. — 19,765 mg Subst.: 18,410 mg $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}O_3S_2$	Ber.	C 71,94	H 5,63	S 12,82
	Gef.	„ 71,80	„ 5,76	„ 12,79.

[1]) Dargestellt nach Th. Posner, B. 35, 500 (1902).

Digitized by Google

Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. I;

von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky.*

(Mit 4 Figuren auf Tafel I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingelaufen am 14. Februar 1927.)[1])

Die reife Frucht der Gewürzpflanze *Capsicum annuum L.*, die unter dem Namen Paprika, spanischer Pfeffer, piment usw. in den Handel kommt und zuweilen therapeutisch angewandt wird, enthält bekanntlich ein schönes Pigment, das sogenannte „*Capsicumrot*". Die Farbstärke der gemahlenen Schoten weist auf einen bedeutenden Gehalt an dem Rot hin. Andererseits ist die Droge leicht zugänglich und kann in beliebigen Mengen beschafft werden. Dennoch liegen lediglich botanische Angaben über den Farbstoff vor, dessen Isolierung bisher nicht gelang. Sogar die Frage nach seiner chemischen Einheitlichkeit steht offen, nachdem sie meist stillschweigend bejaht und nicht weiter verfolgt wurde.

In Sammelwerken findet man vereinzelte Daten über das Paprikapigment. So referiert C. Wehmer[2]), daß die Frucht „harziges" Capsicumrot enthalte, was aber heute aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich ist.

Mehr Beachtung verdient eine zweite Auffassung, die von H. Zörnig folgend vertreten wird: „Der Farbstoff Capsicumrot ist dem *Carotin* sehr nahe verwandt."[3]) Diese Ansicht geht wohl zurück auf F. Pabst[4]), der ein amorphes, gewiß unreines Präparat zwar „nicht vollständig" mit Carotin identifizieren konnte, aber in dem vermeintlich gleichen Strukturprinzip der beiden Pigmente („Cholesterinester von Fettsäuren") zumindest eine enge Zusammen-

[1]) Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. der Ungar. Akademie der Wissenschaften, am 7. Nov. 1926.

[2]) Die Pflanzenstoffe, S. 686—687 (1911).

[3]) Arzneidrogen, I, 194 (1909).

[4]) Zur chemischen Kenntnis der Früchte von Capsicum annuum. Diss. Erlangen (1892), sowie Ar. 230, 108 (1892).

Digitized by Google

gehörigkeit derselben erblickt hat. Das Ergebnis von Pabst wurde von F. G. Kohl nachgeprüft, der sich ganz entschieden für die Identität von Carotin und Capsicumrot ausspricht.[1])

Träfe dies zu, so müßte die Droge sehr beträchtliche Mengen des ziemlich farbschwachen Kohlenwasserstoffs enthalten, wie dies sich colorimetrisch errechnen läßt. Aber niemand hat, unseres Wissens, reines, krystallisiertes Carotin aus Paprika isoliert, was übrigens ein untergeordnetes Vorkommen des verbreiteten Farbstoffs nicht ausschließt. Es zeigt sich indessen, wie leicht die Identifizierung eines Pigments als Carotin irreführen kann, wenn sie ohne präparative Versuche, lediglich auf Grund von spektralen Beobachtungen und der Schwefelsäureprobe[2]) erfolgt. Namentlich ist das letztere Erkennungsmerkmal unspezifisch und erstreckt sich weit über das Gebiet der Carotinoide hinaus.

Paprikaauszüge besitzen ein zweibändiges Spektrum und sie liefern bei der Schwefelsäurereaktion, wie bekannt, ein positives Resultat.[3]) Dennoch ist die Hauptmenge des Capsicumrots nicht mit dem Kohlenwasserstoff identisch. Unterschichtet man den ätherischen Auszug vorsichtig mit rauchender Salzsäure, so verrät die dunkelgrüne Grenzzone die Anwesenheit eines Farbstoffs, von weit *stärkerer Basizität*, als Carotin.

Versuche zur Anreicherung des Capsicumrots. Isolierung von Capsanthin.

Die Schwierigkeiten der Isolierung des Pigments wurden bereits vor 110 Jahren von H. Braconnot angedeutet, als

---

[1]) „Ich habe auch den Farbstoff der Capsicum annuum-Frucht untersucht und kann einen Unterschied zwischen ihm und dem Carotin von Daucus nicht finden." (Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, Leipzig 1902, S. 42.)

[2]) C. Marquart, Die Farben der Blüten (1835); A. Husemann, A. 117, 226 (1861).

[3]) Vgl. z. B. Bujard-Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker, S. 275 (1920).

Digitized by Google

er in sein Verzeichnis der Paprikabestandteile eine „matière cireuse unie à un principe colorant rouge“ aufnahm.[1]) In der Tat begleitet der Farbstoff bei verschiedenen Operationen die reichlich vorhandenen fetten Öle und Wachse; er geht mit ihnen vergesellschaftet in Lösung und färbt beim Ausfällen die Öltröpfchen rot. Feste Präparate werden zunächst nicht erhalten.

Günstigere Aussichten eröffneten sich erst, als wir auf die Bearbeitung der Handelsware verzichteten, in die, im Hinblick auf ihren scharfen Geschmack, die ölreichen, aber farbstofffreien oder farbstoffarmen Körner, sowie das Gehäuse mit hineingemahlen werden. Ein selbst hergestelltes Ausgangsmaterial, das durch Vermahlung von sorgfältig entsamten und getrockneten Schoten bereitet wurde, ergab Auszüge, die bei gleicher Farbintensität um 30—50 Proc. weniger Trockensubstanz enthielten als entsprechende Perkolate der käuflichen Droge.

Wir unternahmen deshalb, durch *systematische Anreicherung* in solchen Extrakten den Farbstoff zu isolieren und zwar zunächst ohne Anwendung von chemischen Mitteln. Diese Versuchsreihe, aus der ein knapper Auszug mitgeteilt wird, war insofern erfolglos, als die Umständlichkeit der Fraktionierung zur Menge und Reinheitsgrad der Endprodukte in keinem Verhältnis stand. Aus Umfällungen, meist mit Hilfe von Alkohol, in petrolätherischer oder Schwefelkohlenstofflösung, gingen allmählich körnige, gut filtrierbare, noch nicht ganz fettfreie Präparate hervor, die mikroskopische, zu Büscheln gruppierte Nadeln bildeten. Der endgültigen Reinigung standen Schwierigkeiten entgegen.

Zwei, für die Weiterarbeit wichtige Beobachtungen wurden im Laufe dieser Versuche gemacht. Einmal zeigte es sich, daß öfters umgefällte Präparate *2—3,6 mal so farbstark sind*, als reines Carotin, welches als wesentlicher Farbgeber der Frucht hiermit ausschied. Zweitens ist gefunden worden, daß Farbstärke und Krystallisiervermögen nicht immer parallel anwachsen. Hier tauchten die ersten

[1]) A. ch. 6, 122 und zwar 133 (1817).

Digitized by Google

Zweifel hinsichtlich der chemischen Einheitlichkeit des Paprikafarbstoffs auf, die sich später bestätigten. —

Zur raschen Isolierung des wichtigsten Bestandteiles aus dem Capsicumrot verhalf uns das Verfahren der *alkalischen Hydrolyse.* Von H. Molisch in die Mikrochemie und Mikroskopie eingeführt[1]), wird die Methode zur Freilegung und Nachweis von Pigmenten benützt.[2]) Präparativ fruchtbar ist sie durch Forschungen von R. Willstätter geworden, der nach Verseifung der Chlorophylle die gelben Komponenten des Blattgrüns abgetrennt und isoliert hat.[3]) Bedeutungsvoll für uns war die Feststellung der großen Alkalibeständigkeit von Carotin und Xanthophyll, sowie der mäßigeren Widerstandsfähigkeit des Fucoxanthins gegen Lauge.

Verseifungsverfahren sind übrigens von F. Pabst[4]) und von F. Strohmer[5]) auch auf das Paprika angewandt worden, aber unter viel zu energischen Bedingungen.

Wir ließen petrolätherische Lösungen der gereinigten Präparate mit absolutem methylalkoholischem Kali unterschichtet, über Nacht stehen und beobachteten, daß ein schöner Farbstoff in reichlichen Mengen auskrystallisiert. Er erhielt den Namen *Capsanthin.* Später zeigte es sich, daß auf die Umfällung verzichtet werden kann, und daß es genügt, den rohen Auszug passend mit Alkali zu behandeln, um im Verlaufe eines Tages von der Droge zum makrokrystallinischen Farbstoff zu gelangen. Die Rohausbeute beträgt 0,9—2,0 g Capsanthin aus 1 kg Fruchthaut-Mehl.

Die Grundlage des Verfahrens ist der Umstand, daß der Hauptbestandteil des Capsicumrots fast unlöslich in

---

[1]) B. d. D. bot. Ges. **14**, 27 (1896); Mikrochemie der Pflanze, Jena (1923).

[2]) Vgl. z. B. K. H. Coward, C. **1925**, I, 390; C. van Wisselingh, C. **1913**, I, 1037; L. S. Palmer u. L. H. Cooledge, C. **1914**, I, 1678; A. H. Gill, C. **1919**, I, 235; O. Gertz, C. **1919**, III, 680.

[3]) R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin (1913); R. Willstätter u. H. J. Page, A. **404**, 237 (1914); R. Willstätter u. W. Mieg, A. **355**, 1 (1907).

[4]) F. Pabst, a. a. O. u. zwar S. 28.

[5]) F. Strohmer, C. **1884**, 577.

Digitized by Google

Petroläther ist und nur durch Vermittlung der Begleitstoffe in das Perkolat gelangt. Sobald die Fette entfernt worden, kommt die Unlöslichkeit des Farbstoffs zur Geltung.

Capsanthin wird durch Umkrystallisieren allmählich von den letzten Verunreinigungen befreit, rascher, wenn ein gründliches Auswaschen der Lösungen eingeschaltet wird. Am glattesten kommt man aber durch Abänderung der Arbeitsweise zum Ziel, indem man das Perkolat vor dem Kalizusatz soweit mit Äther verdünnt, daß der Farbstoff nicht während der Hydrolyse auskrystallisieren könne. Er wird dann in einem gewählten Zeitpunkte, nämlich nach sorgsamer Entfernung aller Nebenprodukte, durch Verdampfen des Äthers gewonnen und ist, ein- bis zweimal umkrystallisiert, analysenrein.

Der neue Paprikafarbstoff ist grundverschieden von Carotin und übertrifft, in bezug auf Farbstärke, alle Carotinoide um ein Mehrfaches. Mit Xanthophyll hat er die Schwerlöslichkeit in Petroläther gemeinsam. In vielen Zügen erinnert Capsanthin an das farbstärkste Carotinoid Fucoxanthin, so im Verhalten gegen Salzsäure und in der ziemlichen Luftbeständigkeit der Krystalle. Auch auf spektralem Gebiete bestehen Ähnlichkeiten.

Aber in die Carotingruppe gehört Capsanthin nicht, trotzdem es manche Merkmale derselben aufweist; solche sind: die Wasserunlöslichkeit, das Fehlen von saurem oder stark basischem Charakter und das Verhalten gegen Schwefelsäure. Das *Molekulargewicht* finden wir indessen *viel niedriger*, als einem Carotinoid mit 40 Kohlenstoffatomen und den ermittelten Analysendaten zukommen müßte. Die Zusammensetzung des Capsanthins wird am besten durch die Formel $C_{34}H_{48}O_3$ (oder durch eine sehr ähnliche) ausgedrückt. Die Sauerstoffatome sind wahrscheinlich ätherartig gebunden.

Es fragt sich, inwiefern es bewiesen ist, daß im Capsanthin der unveränderte Naturfarbstoff vorliegt.

Sind auch kleinere Verschiebungen durch das Alkali nicht ganz auszuschließen, so spricht doch vieles für die Unversehrtheit des Farbstoffs, vor allem die ähnliche Basi-

Digitized by Google

zität der reinen Krystalle und des, mit Lauge nicht behandelten Rohauszuges. R. Willstätter und H. J. Page haben beim Fucoxanthin festgestellt, daß sich ein Angriff durch das Kali in Form einer gewaltigen Steigerung der basischen Eigenschaften kundgibt. Auch sprechen unsere spektroskopischen Messungen gegen eine wesentliche Veränderung bei der Hydrolyse. Die Angabe von Pabst[1]), daß sich das Spektrum des Capsicumauszuges durch Verseifen der Fette eine starke Verschiebung erleide, können wir bei unserer Arbeitsweise nicht bestätigen. Allerdings wird die endgültige Entscheidung erst fallen können, wenn es gelingen wird, den gleichen Farbstoff ohne Anwendung von Lauge zu gewinnen. In dieser Richtung sind noch Versuche im Gang.

Zur Diskussion stand auch die Möglichkeit, daß Capsanthin aus einem größeren, leichter löslichen Komplex durch Kaliumhydroxyd abgespalten wird, wozu aber bis jetzt eine genügende experimentelle Grundlage fehlt. Für Carotinoide stammt von A. Hilger eine derartige Annahme[2]), die bereits von F. Czapek als rein hypothetisch bezeichnet und abgelehnt wurde.[3]) Mehr oder weniger lockere Additionsverbindungen höherer Ordnung (z. B. „Fett-Farbstoff") könnten vielleicht eher in Frage kommen.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sollen nach zwei Richtungen fortgesetzt werden. Wir schreiten an die nähere chemische Kennzeichnung bzw. *Abbau* des Capsanthins und fahnden andererseits nach *weiteren Bestandteilen* im Capsicumrot. Würde letzteres völlig aus Capsanthin bestehen, so ergäbe sich, durch Colorimetrie des Ätherauszuges, ein Farbstoffgehalt von z. B. 0,38 Proc. für die Droge. Da aber bis zu 0,2 Proc. krystallisiertes Capsanthin isoliert worden ist, und außerdem viel Capsanthin in der Mutterlauge verblieb, können nur noch Nebenfarbstoffe vorliegen, wenigstens, was die Farbkraft betrifft.

---

[1]) a. a. O. S. 29.

[2]) Bot. Centr. **57**, 375 (1894); vgl. **69**, 154 (1897).

[3]) Biochemie der Pflanzen **1**, 806 (1922).

Digitized by Google

In der Tat erhielten wir aus Endlösungen der Capsanthindarstellung einen blasseren, ebenfalls hübsch krystallisierten *zweiten Farbstoff*, über den die nächste Mitteilung berichten wird.

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit sei der van t'Hoff-*Stiftung* der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften, sowie dem *Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds* gedankt.

Versuche.

1. Umfällungsverfahren zur Anreicherung des Rots.

Ausgangsmaterial.

Aus jeder Paprikaschote hat man die farbstofffreien Teile herausgeschnitten, worauf die Fruchthäute auf Sieben ausgebreitet, bei 35—40° getrocknet und grob vermahlen wurden. Das Mahlgut ist matter rot als die Handelsware. Die Versuche erstrecken sich auf verschiedene Paprikasorten, meist dem ungarischen Flachlande entstammend (Ernte 1924—1926).

Zur Beurteilung der Droge (oder eines gereinigten Präparates), ist es zweckmäßig, den *Reinheitsfaktor f* im petrolätherischen Extrakt zu ermitteln, nämlich die Zahl: Farbstoffgehalt, dividiert durch Trockensubstanz. Der erstere ergab sich colorimetrisch, durch Vergleich mit einer 0,2-proc. Kaliumbichromatlösung, die mit bestimmten Carotinmengen farbgleich ist.[1]) Unsere, für Vergleichszwecke gewählte colorimetrische Einheit entsprach also dem (scheinbaren) Gehalte an Carotin. Das Verhältnis zwischen Pigment und farblosem Extraktstoff schwankt beträchtlich bei verschiedenen Ausgangsmaterialien:

---

[1]) R. Willstätter, Die Blattfarbstoffe, im Handb. f. biol. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 11, S. 13. Es entsprechen 101, 41 und 19 mm des Bichromates 100, 50 und 25 mm einer $5 \cdot 10^{-5}$-molaren, petrolätherischen Carotinlösung. — Bei nachstehenden Versuchen ist nicht der gesamte Farbstoff herausgelöst worden.

Digitized by Google

Paprika (entkörnt)	Nr. I.	II.	III.	IV.	V.
Trockensubstanz des Auszuges, in Gew.-Proc. der Droge . .	2,0	3,75	2,3	3,6	2,4
Scheinbares Karotin (Proc. d. Droge)	1,3	1,3	1,8	1,7	2,2
Faktor	0,65	0,34	0,78	0,47	0,90.

Der Faktor von entsprechenden Auszügen der Handelsware betrug z. B. 0,25, stellte sich also 1,4—3,6 mal ungünstiger. Trocken aufbewahrte Fruchthäute verändern ihren Faktor im Laufe eines Jahres nicht.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Bekanntlich wird das Pigment von kaltem Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff usw. aus der Droge gelöst.[1]) Etwas schwieriger wirken Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton. Wasserhaltige Alkohole und Aceton extrahieren schlechter, solche mit über 20 Proc. Wasser nicht mehr, trotzdem sie viel farbloses Material mitnehmen. Dies kann präparativ von Nutzen sein, indem durch Vorextraktionen fast die Hälfte des Drogengewichtes sich entfernen läßt, ohne daß der Farbstoff angetastet wird.

Beispiel: Nacheinander folgende Extraktionen von 20 g Paprika, mit je 100 ccm Lösungsmittel.

I.	Vorextr.,	m.	60-proc.	Aceton:	gel.	31	Gew.-Proc.,	*f* d.	gelöst	= 0
II.	„	„	75 „	„	„	9	„	*f* „	„	= 0
III.	„	„	80 „	„	„	3	„	*f* „	„	= 0,03
IV.	„	„	90 „	„	„	2,5	„	*f* „	„	= 0,04
Hauptextraktion		mit	Petroläther:		„	2	„	*f* „	„	= 0,95.

Reinigung der Auszüge.

Von vielen Versuchen sei nur ein typischer skizziert:

6 kg Fruchtmehl wurden durch längeres Verweilen in 20 Liter 60-proc. Aceton vorbehandelt und die gepreßte Masse mit 1 Liter 95-proc. Holzgeist verknetet. Hierauf perkolierte man das erneut ausgepreßte Material, in Portionen zu 2 kg, mit Petroläther, wobei die blasseren Extrakte zum Ausziehen einer folgenden Portion dienten.[2])

[1]) Es ist nicht möglich, die zerstreute Literatur hierüber zu referieren. Die meisten Angaben über den Farbstoff sind durchaus qualitativer Art.

[2]) Als Optimum für die Geschwindigkeit des Perkolierens ergab sich 0,1—0,2 Liter in der Stunde. Bei langsamerem Durchträufeln

Digitized by Google

Die vereinigten Lösungen wurden durch zweimaliges Anschütteln mit je $^1/_2$ Vol. 90-proc. Methylalkohol gereinigt und nach Wegwaschen des letzteren, sowie erfolgter Trocknung (mit Natriumsulfat), bei 35°, in evakuierter Kohlensäureatmosphäre konzentriert. Auf Zusatz von 6 Vol. wasserfreiem Alkohol zum dünnen Sirup, begann sich ein dunkelrotes Öl abzuscheiden, das im Eisschrank erstarrte.

Die beschriebene Umfällung haben wir noch 5 mal wiederholt, wobei ein großer Teil des Farbstoffs in den Mutterlaugen blieb, doch der Rest zusehends reiner wurde. Denn jedesmal war mehr und mehr Petroläther erforderlich, zum Wiederauflösen des Präparates, dessen Menge stufenweise abnahm. Nach fortgeschrittener Reinigung traten ölige Stoffe selbst vorübergehend nicht mehr auf. Die Ausbeute betrug 11 g ($f = 2{,}1$). Weiter kamen wir auf diesem Wege nicht. Gerade jetzt ist aber die Anwendung von *Schwefelkohlenstoff* möglich geworden, demgegenüber das Verhalten des Präparates eine günstige Änderung erfahren hat.

Die Lösung der Substanz in 160 ccm CS_2 gab zunächst mit 0,4 Liter absolutem Alkohol eine farbschwache Fällung ($f = 0{,}7$), die verworfen wurde, worauf, bei $-18°$, 1,2 Liter Weingeist ein viel reineres Produkt ausschied. (4,5 g; $f = 3{,}0$.) Eigenschaften: tiefrot, pulverig, besteht aus mikroskopischen Nadelbüscheln, ist noch etwas fetthaltig, aber frei von Stickstoff und Asche. (Gef. C 74,6, H 10,2.)

Der Versuch zeigt, daß Capsicumrot *weder mit Carotin identisch, noch eine harzige Substanz* sein kann. Die Mannigfaltigkeit des mikroskopischen Bildes legte die Anwesenheit von mindestens zwei krystallisierten Farbstoffen nahe.

II. Über Capsanthin.

Isolierung.

Erste Methode. 1 kg Pericarpiummehl wird mit niedrig siedendem Petroläther perkoliert, bis in etwa $1^1/_2$ Stunden $^3/_4$ Liter abgetropft und das Nachfolgende nur schwach gefärbt ist.[1]) Den Extrakt läßt man, mit 0,1 Liter 30-proc. absolutem *methylalkoholischem Kali* unterschichtet, in einem weiten Scheidetrichter stehen, der zeitweise sehr vorsichtig um-

---

gelangt sehr viel farbloses in den ersten Teil der Flüssigkeit. Rasches Arbeiten führt zu farbschwachen Lösungen, da das Pigment nicht momentan aufgenommen wird.

[1]) Bei gleichzeitiger Aufarbeitung mehrerer Chargen setzen wir einen weiteren Liter des Perkolats mit einem zweiten Kilogramm Paprika an.

Digitized by Google

geschwenkt wird. Durch Schütteln entstehen Verluste, da Farbstoff in die Lauge wandert.

Kurz nach Zusatz des Alkalis macht sich die Hydrolyse bemerkbar. Zunächst scheiden sich amorphe Körper ab, hierauf — von der 1.—2. Stunde angefangen — der krystallisierte Farbstoff. Läßt man über Nacht, bis zu fünfzehn Stunden, stehen, so zeigt das Mikroskop in einer Probe der Oberschicht reichlich *rote, gebogene Nadeln*, nebst amorphen Begleitsubstanzen. Nun wird die Lauge abgelassen und mit ihr auch der unterste Teil von dem Petroläther, in dem sich klumpiges Material angesammelt hat. Das Capsanthin haftet vorzugsweise an den Wandungen und schwimmt in dem oberen Teile des Petroläthers.

Derselbe wird (ohne zu saugen) durch große Filter gegossen, die man dann, samt dem Niederschlage, in 2 Liter *Schwefelkohlenstoff* einträgt. Beim Erwärmen geht Capsanthin in Lösung. Die abgekühlte Flüssigkeit wird öfters mit Wasser gewaschen bis letzteres farblos, neutral bleibt und nicht mehr schäumt. Die vollends klar gewordene und mit Natriumsulfat getrocknete Farbstofflösung soll im Vakuum bei 35°, unter schwachem Durchperlen von Kohlendioxyd eingeengt werden, bis beträchliches Auskrystallisieren in der Wärme erfolgt. (Volumen z. B. 0,3 Liter.) Nach eintägigem Verweilen unter Kohlensäure, im Eisschrank, saugt man das schöne, aber meist noch aschehaltige Rohprodukt ab und erhält 0,9—1,2 g. Zweimal aus Schwefelkohlenstoff und 2—3 mal aus CS_2-Petroläther umkrystallisiert, ist das Capsanthin rein (0,4—0,5 g).

Zweite (*verbesserte*) *Methode.* Das wie oben bereitete Perkolat aus 1 kg Droge wird mit *Äther* auf das doppelte Volumen (1,5—2 Liter) verdünnt und in einer breiten Flasche, von 5 Liter Inhalt, mit 0,1 Liter der Kalilauge über Nacht stehen gelassen.[1]) Es erscheint viel amorphes

[1]) Im Falle kürzerer Versuchsdauer sinkt die Ausbeute stark, kann aber durch erneuerte Alkalibehandlung des Endfiltrats vervollständigt werden. Einmal war sogar diese 2. Fraktion reiner. Immerhin wäre ein solcher Gang der Fraktionierung zu umständlich.

Digitized by Google

Material, aber keine Spur Farbstoff. Das Ende der Hydrolyse ist daran erkenntlich, daß eine filtrierte Probe der Oberschicht reichlich Capsanthin abscheidet, nachdem sie am Wasserbade, im Reagierrohr stark eingeengt und abgekühlt wurde.

Die von der Lauge im Scheidetrichter getrennte Lösung soll nun öfters, bis zu 15 mal, mit Wasser gewaschen werden[1]), zunächst mit 1 Liter, dann mit abnehmenden Mengen, bis die neutral und farblos verbliebene wäßrige Schicht beim Schütteln nicht mehr schäumt und die Farbstofflösung klar geworden ist. Der im Laufe dieser Operationen verlorengehende Äther wird zeitweise ersetzt.

Nun trocknet man die Lösung mit Natriumsulfat, dampft sie bis 0,3—0,4 Liter ab (Vakuum, CO_2), wiederholt das Einengen nach Zusatz von 0,5 Liter Petroläther, konzentriert erneut bis zu 0,3 Liter und versetzt mit 1 Liter Petroläther. Auf diese Weise wird Capsanthin in ein *petrolätherreiches Medium* übergeführt, in dem es schwer löslich ist. Nach eintägigem Stehen saugt man ab und wäscht mit Petroläther nach. Ausbeute 1,2—1,3 g.[2]) Durch einmaliges Umkrystallisieren aus der gerade erforderlichen Menge von siedendem Schwefelkohlenstoff erhielten wir 1,0 g eines schönen, makroskopisch krystallisierten, aschefreien Präparates, das richtige Analysenzahlen lieferte.

Die Vorschrift ist nicht ohne weiteres anwendbar auf Mengen über 2—3 kg Paprika, da die Reaktionsdauer unter anderem von der Oberfläche der Grenzschicht abhängt. Im kleinen gewinnen wir etwa 4 g Reincapsanthin im Laufe einer Arbeitswoche. Ergiebiger gestaltet sich der Versuch und liefert bis zu 2,0 g an gutem Rohprodukt (pro Kilogramm Droge), wenn nur $^1/_3$ Vol. Äther vor Beginn der Hydrolyse zugefügt wird. Man bringt dann nach beendigter Verseifung den teils ausgeschiedenen Farbstoff mit mehr Äther (z. B. mit dem $1^1/_2$ fachen des Petroläthers) in Lösung und verfolgt nach Ablassen des Alkalis den beschriebenen Arbeitsgang.

---

[1]) Zu Beginn des Auswaschens darf nur milde geschwenkt und nicht geschüttelt werden, da sonst lästige Emulsionen entstehen.

[2]) Durch erneuerte Laugenbehandlung lassen sich noch einige Dezigramme Farbstoff aus der Mutterlauge isolieren.

Digitized by Google

Eigenschaften.

Capsanthin bildet ein mattes oder schwach glänzendes, leichtes, voluminöses Krystallpulver, von dunkelcarminroter bis leuchtend ziegelroter Farbe, je nach der Verteilung; 1—2 mm lange Krystalle verleihen dem Präparate einen blauschwarzen Glanz. Das *mikroskopische Bild* kann verschiedenartig sein. Die nach dem ersten Verfahren aus Petroläther ausgeschiedene rohe Verbindung besteht aus gebogenen, verfilzten, oft sternförmig gruppierten Nadeln (Fig. 1, Taf. I). Aus Schwefelkohlenstoff (oder aus CS_2-Petroläther) erhält man Spieße mit meist abgebogenen Enden, fächerartig oder ähnlich angeordnet (Fig. 2, Taf. I). Langsames Auskrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff führt zu tannenzweigähnlichen, großen Gebilden, bestehend aus flachen, zerklüfteten bzw. verzwillingten, mitunter verzahnten Prismen oder langen Tafeln (Fig. 3, Taf. I). Auch die Krystallform aus Methylalkohol ist typisch (Fig. 4, Taf. I). Unter dem Mikroskop erscheint Capsanthin carminrot bis orangerot, in sehr dünner Schicht orange, nie grünlich.

An der Luft bleichen die Krystalle im Verlaufe von mehreren Wochen allmählich aus.

Der Schmelzpunkt ist etwas von der Art des Erhitzens abhängig und liegt unscharf bei 167—168° (korr.), für frisches Capsanthin aus Methylalkohol (getrocknet im Vakuum bei 70°). Reine Präparate aus Äther-Petroläther schmelzen um etwa 4° niedriger. Gegen kleine Verunreinigungen ist der Schmelzpunkt empfindlich und wird durch begonnene Oxydation auf 120—130° herabgedrückt.

Löslichkeit. Bei Zimmertemperatur ist Capsanthin sehr leicht löslich in Aceton, recht leicht in Chloroform, Bromoform, Veratrol, nur mäßig in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in niedrig siedendem Petroläther, der kaum angefärbt wird. Zum Auflösen von 1 g Farbstoff sind bei 18° erforderlich: etwa 0,03 Liter Aceton, 0,2 Liter Alkohol, 0,5 Liter Benzol, 0,75 Liter Äther und 1,9 Liter Schwefelkohlenstoff, welcher bei Siedehitze fast 6 mal besser löst. Unreine Präparate zeigen eine gesteigerte Löslichkeit. Geeignete *Krystallisiermittel* sind: CS_2 und CS_2- (oder Aceton-)Petroläther, und in zweiter Linie Äther-Petroläther, sowie Holzgeist. Aus dem letzteren umkrystallisierte Präparate enthalten Krystall-Methylalkohol: Ein auf Filtrierpapier abgepreßtes Präparat erlitt bei 60° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 5,1 Proc., was nahezu 1 Mol CH_3OH entspricht.

Digitized by Google

Capsanthin steht bezüglich der Ätherlöslichkeit zwischen Carotin und Xanthophyll. Es läßt sich unschwer von Carotin unterscheiden, das viel leichter von Schwefelkohlenstoff, sehr viel leichter von Petroläther, aber nur dürftig von Alkohol aufgenommen wird.

Bei der *Entmischung* nach Sorby-Kraus wandert Capsanthin, wie Xanthophyll, in die untere Schicht. Schüttelt man die äther-petrolätherische Lösung mit wäßrigem Holzgeist, so wird ein, dem Fucoxanthin ähnliches Verhalten beobachtet.[1])

1 Vol. Capsanthinlösung (in Äther–Petroläther 1 : 1) hat man mit 1 Vol. verd. Methylalkohol angeschüttelt, der öfters erneuert wurde:

Methylalkohol	65 vol.-proc.:	5mal;	entfernt den Farbst.	zur	Hälfte
„	70 „	3 „	„	„	„	größtenteils
„	75 „	3 „	„	„	„	fast quantitativ

Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem des *rohen Paprikaperkolates*, das beim Entmischen keinen Farbstoff an die alkoholische Schicht abgibt. Es wäre aber verfehlt, daraus zu folgern, daß Capsanthin chemisch gebunden in der Droge vorliege. Fügt man nämlich zu einer äther-petrolätherischen Capsanthinlösung z. B. viel Erdnußöl, so versagt die Methode gleichfalls.

Farbe der Lösungen. Die ätherische Lösung ist bei geringeren Konzentrationen braunstichig gelb; in der Nähe der Sättigung erscheint sie in der Durchsicht weinrot bis orangerot und tingiert dann bräunlich orangefarbig. Niedere Alkohole nehmen Capsanthin mit gelblichroter, in äußerster Verdünnung mit bräunlichgelber Farbe auf; starke Lösungen sind im durchfallendem Lichte rotweinähnlich und besitzen ein bräunlichoranges Tingiervermögen. Die entsprechende Carotinlösung sieht daneben ganz grünlich aus. Viel Schwefelkohlenstoff löst Capsanthin mit leuchtender, etwas bläulich rosenroter Farbe (noch gerade wahrnehmbar 1:20000000). Bei relativ höheren Konzentrationen ist und tingiert die Flüssigkeit schön violettstichig rot. — Auf Filtrierpapier hinterlassen ätherische und CS_2-Lösungen

[1]) Vgl. Willstätter u. Page, a. a. O. u. zwar S. 258.

Digitized by Google

einen rosenroten bis roten Fleck. — Die Lösungen fluoreszieren nicht.

Bezüglich der *Farbstärke* gelten im Konzentrationsbereich von etwa 20—40 mg im Liter folgende Zahlen, für das Verhältnis Carotin zu Capsanthin:

In Schwefelkohlenstoff 1 : 10, in Benzol 1 : 10, in Äther 1 : 11, in Äther–Petroläther 1 : 9 bis 11. Ähnlich liegt der Quotient in Alkohol, wo aber die Nuancen zu verschieden für den Vergleich sind.

Für Lösungen in Äther bzw. Petroläther (5.10^{-5}-molar) ergab sich das orientierende Verhältnis: Carotin : Xanthophyll : Fucoxanthin : Capsanthin = 1 : 0,7 : 1,6 : 10.[1]) Capsanthin selbst variiert seine Farbkraft mit dem Lösungsmittel. (Alkohol : Äther = 5 : 1; Schwefelkohlenstoff : Benzol = 3 : 1 usw.).

Bei der *colorimetrischen Bestimmung* von Capsanthin in Äther–Petroläther ist der von Willstätter und Stoll für Carotine empfohlene Kaliumbichromatstandard brauchbar, wenn auch die Nuancen verschieden sind. Es entsprechen:

Bichromatlösung (0,2-proc.)	100	50	25 mm
Capsanthinlösung (2,5 mg in 1 Liter) .	99	53	27 mm

Verhalten gegen Reagenzien. Der Farbstoff besitzt kaum saure, aber merkbar basische Eigenschaften. Aus Äther geht er nicht in starke, wäßrige Lauge, reagiert auch nicht mit Natrium. Fügt man konz. Schwefelsäure zur ätherischen Lösung, so wird die Säure indigblau, in starker Verdünnung himmelblau gefärbt. Beim Schütteln wandert das gesamte Capsanthin in die untere Schicht. Eine ähnliche, aber nur vorübergehende Reaktion wird durch konz. Salpetersäure hervorgerufen.

Kennzeichnend ist das Verhalten gegen *konz. Salzsäure*, welche die Krystalle nicht löst, aber dunkelblau färbt. Mit ätherischen Lösungen gibt sie eine schöne, etwas grünstichig dunkelblaue Färbung[2]), die beim Schütteln violettstichig und schließlich bräunlich wird. Die Probe ist noch positiv mit 30-proc. Säure, während 25-proc. lediglich eine schwache Reaktion an der Berührungszone hervorruft. Eine schön tintenblaue Farbe erhält man mit phenolhaltiger, rauchender Salzsäure.

[1]) Berechnet, unter Benutzung der Angaben von Willstätter u. Page, a. a. O. und zwar S. 266.

[2]) Durch 30-proc. Hydroperoxyd erfolgt momentan Entfärbung.

Digitized by Google

Bromwasser entfärbt die ätherische Lösung fast völlig. Capsanthin und Jod, beide in Schwefelkohlenstoff, reagieren in der Kälte und scheiden alsbald ein mikrokrystallinisches, schwarzes Jodid ab, das in CS_2 sehr schwer löslich ist. — In Aceton verbraucht der Farbstoff Permanganat.

Dieses ganze Verhalten erinnert an Carotin, teils an Fucoxanthin.[1]) Die Sauerstoffatome des Capsanthinmoleküls sind wahrscheinlich ätherartig gebunden.

Zusammensetzung und Molekulargewicht.

Capsanthin ist frei von Schwefel, Stickstoff, Halogen, Asche. Es enthält kein Methoxyl.

Analyse. Ausgangsmaterial für Präparat I. war 1 Jahr altes, für II.—VII. frisches, ansonsten 4 Monate altes Paprika verschiedener Herkunft. Die Darstellung erfolgte (I. ausgenommen) nach der Äthermethode. Trocknung: II., III., VI.—VIII. im Vakuum, bei 105°, IX. bei 60° in der Birne, sonst bei Zimmertemperatur, über P_2O_5, stets nach vorangehender Anfüllung des Gefäßes mit Kohlendioxyd.

I. 2mal aus CS_2 und 3mal aus CS_2-Petroläther umkrystallisiert. — II. Rohprodukt 1mal aus CS_2 krystallisiert. — III. Das vorige, noch einmal aus CS_2 umkrystallisiert.[2]) — IV.—V. Präparat III. aus CS_2-Petroläther umkrystallisiert. — VI.—VII. Wie das Vorstehende, andere Darstellung. — VIII. Präparat VII. aus Veratrol-Äther-Petroläther umgefällt, aus CS_2-Petroläther krystallisiert. — IX. Aus Schwefelkohlenstoff, sodann aus Methylalkohol krystallisiert.

I. 0,1075 g Subst.: 0,3178 g CO_2, 0,0955 g H_2O. — II. 0,1151 g Subst.: 0,3413 g CO_2, 0,1017 g H_2O. — III. 0,1256 g Subst.: 0,3713 g CO_2, 0,1087 g H_2O. — IV. 0,1302 g Subst.: 0,3851 g CO_2. — V. 0,1244 g Subst.: 0,3672 g CO_2, 0,1078 g H_2O. — VI. 0,1091 g Subst.: 0,3231 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — VII. 0,1341 g Subst.: 0,3976 g CO_2, 0,1183 g H_2O. — VIII. 0,1416 g Subst.: 0,4195 g CO_2, 0,1251 g H_2O. — IX. 0,1505 g Subst.: 0,4457 g CO_2, 0,1344 g H_2O.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Gef. C	80,62	80,87	80,62	80,66	80,50	80,77	80,86	80,80	80,76
„ H	9,94	10,18	9,68	—	9,70	9,87	9,87	9,89	9,99

[1]) Vgl. z. B.: R. Willstätter u. W. Mieg, A. 355, 1 (1907); Willstätter u. Page, a. a. O.; H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Diss. Zürich (1909); Willstätter u. Escher, H. 64, 47 (1910).

[2]) Zur Kontrolle der Einheitlichkeit haben wir den gesamten Farbstoff aus der Mutterlauge gefällt und analysiert. 0,1364 g Subst.: 0,4013 g CO_2, 0,1177 g H_2O. — Gef. C 80,24, H 9,66.

Digitized by Google

$C_{34}H_{48}O_3$	Ber. C 80,89		H 9,60
Gef. (im Durchschnitt)	„ 80,72		„ 9,89.

(Die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel $C_{34}H_{50}O_3$ ist auch nicht ganz auszuschließen: ber. C 80,57, H 9,96.)

Molekulargewicht. Die Bestimmungen I.—II. wurden mit Capsanthin aus 1 Jahr altem Paprika (aufgearbeitet ohne Äther) ausgeführt, für die übrigen ist der Farbstoff aus frischer Droge, nach der Äthermethode isoliert worden. Trocknung: IV. im Vakuumbirnchen, bei 105°, sonst im Vakuumexsiccator, über Phosphorpentoxyd.

a) *Kryoskopisch.* I. (je 2mal aus CS_2 und CS_2-Petroläther krystallisiert): 0,2208 g in 36,10 g *Bromoform* ($k = 14{,}4$), $\Delta = 0{,}189°$. — II. (Wie I., anderes Präparat): 0,1942 g in 12,56 g *Veratrol* ($k = 6{,}4$), $\Delta = 0{,}214°$. — III. (Rohprodukt 1mal aus CS_2 krystallisiert): 0,1875 g in 12,64 g Veratrol, $\Delta = 0{,}208°$. — IV. (2mal aus CS_2 krystallisiert): 0,1836 g in 12,34 g Veratrol, $\Delta = 0{,}208°$. — V. (1mal aus CS_2 und 2mal aus CS_2-Petroläther krystallisiert): 0,1935 g in 12,60 g Veratrol, $\Delta = 0{,}218°$.

b) *Ebullioskopisch.* VI. (Wie Präparat V. krystallisiert): 0,4346 g in 19,30 g *Chloroform* ($k = 3{,}66$), $\Delta = 0{,}167°$. — VII. (Wie III., aus anderer Droge): 0,5770 g in 19,63 g Chloroform, $\Delta = 0{,}203°$.

	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.	VII.[1])
Gef. M a)	466	462	456	458	451	und b)	493	530

$C_{34}H_{48}O_3$ Ber. M 504.

Spektrum.

Das sichtbare Spektrum enthält — dem Carotin ähnlich — je ein Band in Grün und in Blau, deren Abstand mit der Breite des ersten Bandes vergleichbar ist. Das Unterscheidende zwischen den beiden Spektren besteht darin, daß beim Capsanthin das abgeschwächte Gebiet dem Rot bedeutend näher liegt und daß seine Grenzen verwischt und nicht leicht zu messen sind; Band II geht hier allmählich in die Endabsorption über, so daß das gesamte Violett diffus beschattet ist. Die stärkste Extinktion erfolgt in der dem Rot zugewandten Zone des zweiten Bandes.

[1]) Ähnliche Abweichungen zwischen berechnetem und gefundenem Mol.-Gew. zeigen sich z. B. beim Xanthophyll: ber. 564, gef. 506, 504, 524 [vgl. A. 355, 23 (1907)]. — Die Anwendung der Siedemethode auf Capsanthin ist dadurch erschwert, daß die voluminöse Substanz in Pastillenform eingeführt werden muß und durch seine geringe Lösungsgeschwindigkeit den Versuch in die Länge zieht.

Digitized by Google

Alkoholische Lösungen erinnern, was die Verschwommenheit des Bildes betrifft, an Fucoxanthin, wenn auch letzteres in bezug auf die Lage des ersten Bandes mehr dem Karotin ähnelt.[1]) Ein stark gegen Rot verschobenes Capsanthinspektrum wird in *Schwefelkohlenstoff* beobachtet; hier erscheint auch das Violett dunkler, als in alkoholischer Lösung. In *Äther* bewirken schon geringe Konzentrationen ein Verschmelzen der beiden Bänder zu einer kontinuierlichen gegen Violett schwächer werdenden Absorption, die das ganze Gebiet von etwa 510 $\mu\mu$ bis zum Ende bedeckt.[2])

Folgende Messungen beziehen sich auf Band I. und II., während der Beginn des dritten Bandes (Endabsorption) nicht mit dem Auge beobachtet werden kann.[3])

Spektrum des Capsanthins (0,005 g = 10^{-5} Mol in 1 Liter).

Lösungsmittel	Band	5 mm	10 mm	20 mm	40 mm
Alkohol	I.	500– –478··	·517 — 477·	519—443··	530 —
	II.	·464 — 443··	·464 — 446·		
Schwefelkohlenstoff	I.	547··481·	548– –532·	548– –531·	549—532··
	II.	·463– –444··	·511 — 457··	·514—456– –	··517—459– –
Äther	I.—II.	509 — (445)– –	512 —(440)– –	516—(434)– –	519 —

Es war interessant, diese Zahlen mit dem *Spektrum des rohen Paprikaauszuges* zu vergleichen. Ein Schwefelkohlenstoffextrakt (colorimetrisch 0,005 g Capsanthin im Liter entsprechend), ergab:

10 mm: I. 546···531·· und II. ·515···451·
20 mm: I. 549– –533· und II. ·516 – 445··
40 mm: I. 547 — 532– – und II. ·519 – 442– –

Die Lage der Bänder wird also durchaus *von Capsanthin bestimmt*, das sein Gepräge dem Spektrum aufdrückt.

[1]) Willstätter u. Page, a. a. O. und zwar S. 267.

[2]) Bei ähnlichen Konzentrationen sind die beiden Carotinbänder noch gut zu unterscheiden. Band I. beginnt hier erst bei 493—496, in ätherischer Lösung.

[3]) Apparat: Gitterspektroskop Zeiss, geaicht mit Hilfe des He-Spektrums. Lichtquelle: Nitralampe. Bezeichnung für starke bzw. schwächere und schwache Absorption: — bzw. – – und ····.

Digitized by Google

Ein unmittelbarer Vergleich zeigt indessen, daß die Grenzlinien im Rohextraktspektrum noch verschwommener sind, als beim Capsanthin und ferner, daß die Lücke zwischen dem ersten und zweiten Capsanthinband im Spektrum des Paprikaauszuges erheblich beschattet ist.

Die Droge könnte einen Nebenfarbstoff enthalten, der das Licht zum Teile gerade dort absorbiert, wo es Capsanthin durchläßt.

Über aromatische Abkömmlinge der Phosphorsäure und der hypothetischen Ortho-phosphorsäure[1] $P(OH)_5$, insbesondere Verbindungen mit phosphorhaltigen Heterocyclen;[2]

von *Ludwig Anschütz.*

(Experimentell bearbeitet von *Ludwig Anschütz, Hermann Boedeker, Walter Broeker* und *Fritz Wenger.*[3])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 16. Februar 1927.)

Den ersten Anstoß zu der vorliegenden Arbeit gab das besondere Interesse, welches Verbindungen mit phosphorhaltigem Heterocyclus verdienen. Sind doch derartige Substanzen bisher nur in geringer Zahl erhalten worden, so daß man über die Neigung zur Bildung phosphorhaltiger Ringsysteme sowie auch über deren chemisches Verhalten noch recht ungenügend unterrichtet ist. Es kommt hinzu, daß in der chemischen Literatur manche Verbindungen aufgeführt sind, bei

[1]) Hinsichtlich der hier angewandten Nomenklatur sei auf B. 59, 2848 Anm. 1 (1926) verwiesen.

[2]) Die vorliegende Arbeit stellt die gekürzte Fassung einer Abhandlung dar, welche als Habilitationsschrift bei der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg eingereicht wurde und als Sonderdruck erscheinen soll.

[3]) Der Anteil der einzelnen Bearbeiter ist aus dem experimentellen Teil zu ersehen.

Digitized by Google

denen es zweifelhaft ist, ob der in ihnen enthaltene Phosphor als Glied eines heterocyclischen Ringes auftritt. Derartige Substanzen finden sich vor allem in der Reihe der Salicylsäure. Es schien daher erwünscht, zunächst einmal die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären, bevor mit dem Aufbau neuer phosphorhaltiger Heteroringsysteme begonnen wurde.

I. Untersuchungen in der Reihe der Salicylsäure.

1. Über die Konstitution der aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid erhältlichen Reaktionsprodukte.

Die Konstitution, die Couper[1]) dem Reaktionsprodukt aus Phosphorpentachlorid und Salicylsäure zuschrieb, wird — in die heutige Formelsprache übersetzt — treffend durch den Ausdruck I wiedergegeben. R. Anschütz[2]) hat daneben eine zweite Formulierung (II) gesetzt, für die er sich nach anfänglichem Schwanken[3]) schließlich ganz entschieden ausgesprochen hat.[4])

I $C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2\\(2)\,O\end{cases}>PCl_3$ II $C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl\\(2)\,OPOCl_2\end{cases}$ III $C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl\\(2)\,OPO\end{cases}$

Heute darf Formel II als bewiesen gelten, da man das aus Phosphorpentachlorid und Salicylsäure erhältliche Reaktionsprodukt auch durch Addition von Chlor an die Verbindung III erhalten kann[5]), deren Konstitution seit kurzem sichergestellt ist.[6])

Unter milden Reaktionsbedingungen bleibt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure bei dem oben besprochenen Umsetzungsprodukt (II) stehen. Letzteres vermag jedoch mit Phosphorpentachlorid zu reagieren, wenn man es mit diesem auf 170° erhitzt. Es erfolgt sodann der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome, wie R. Anschütz[7]) gezeigt hat:

A. $C_7H_4O_3Cl_3P + PCl_5 = C_7H_4O_2Cl_5P + POCl_3$.

[1]) C. r. **46**, 1107 (1858); A. **109**, 369 (1859).
[2]) A. **228**, 318 (1885). [3]) A. **239**, 315 (1887).
[4]) A. **346**, 294 (1906). [5]) A. **239**, 305 (1887); **346**, 292 (1906).
[6]) Ludwig Anschütz, A. **439**, 265f. (1924).
[7]) A. **239**, 319 (1887).

Digitized by Google

Für das so entstehende Salicylsäurederivat kamen früher folgende drei Formeln in Betracht:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\,CCl_2O \\ (2)\,O{-}{-}PCl_3\end{cases}{}^{1}) \qquad C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl \\ (2)\,OPCl_4\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}(1)\,CCl_3 \\ (2)\,OPOCl_2\end{cases}$$

IV V VI

Die erstangeführte Auffassung dieser Verbindung setzt auch im Ausgangsmaterial das Vorhandensein eines phosphorhaltigen Ringes voraus (vgl. Formel I). Diese Annahme ist jedoch nicht statthaft, wie soeben dargelegt wurde. Formel IV muß daher als ausgeschlossen gelten. Die Formeln V und VI hat bereits R. Anschütz eingehend diskutiert[2]) und schließlich die letztere bevorzugt.[3]) Die Entscheidung dieser Konstitutionsfrage suchte man derart zu erbringen, daß man das unschwer erhältliche Salicylsäurechlorid und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur miteinander umsetzte. Der so entstehenden Verbindung konnte nur Formel V zukommen, da die .COCl-Gruppe erst bei 200° mit Phosphorpentachlorid[4]) reagiert, während die phenolische .OH-Gruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur von diesem Reagens angegriffen wird. Die äußerst stürmisch verlaufende Reaktion kann sich also nur im Sinne folgender Gleichung vollzogen haben:

$$\text{B}\quad C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl \\ (2)\,OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl \\ (2)\,OPCl_4\end{cases} + HCl.$$

Es fragte sich nun, ob die auf diesem Wege erhältliche Substanz mit der Verbindung identisch ist, welche aus der durch Gleichung A veranschaulichten Umsetzung

---

[1]) Die dieser Formulierung entsprechende Verbindung wäre nach Bildungsweise und Konstitution ein Analogon der von R. Anschütz und seinen Mitarbeitern aufgefundenen Dichlor-glykolsäureester, $ROOC.CCl_2OR$; vgl. A. **254**, 12f. (1889).

[2]) A. **239**, 322 (1887). [3]) A. **346**, 370 (1906).

[4]) Das einfachste und am längsten bekannte Beispiel hierfür ist die von Schischkoff u. Rösing zuerst ausgeführte Darstellung des Benzotrichlorides durch mehrtägiges Erhitzen von Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid auf 200°; C. r. **46**, 367 (1858); J. pr. [1] **74**, 81 (1858).

Digitized by Google

hervorgeht. Ein genauer Vergleich der beiden Reaktionsprodukte ergab eine weitgehende Übereinstimmung der Siedepunkte sowie der spektrochemischen Eigenschaften. Um dieser Beweisführung eine weitere Stütze zu geben, übertrug man sie mit unwesentlichen Abänderungen auf die 3,5-Dichlor-salicylsäure, da hier die Identität der beiden Reaktionsprodukte durch Feststellung des Mischschmelzpunkts geprüft werden konnte. Aus diesen Versuchen ergab sich mit voller Sicherheit, daß der Verbindung $C_7H_4O_2Cl_5P$ Formel V zuerkannt werden muß. Läßt man auf das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid die letztere Verbindung erneut bei 170° einwirken, so vollzieht sich also die Reaktion im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl\\(2)\,OPOCl_2\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)\,COCl\\(2)\,OPCl_4\end{cases} + POCl_3.$$

Analoga des so entstehenden Reaktionsprodukts sind das von R. Anschütz und W. O. Emery[1]) aufgefundene Phenoxyl-phosphor-tetrachlorid, $C_6H_5O.PCl_4$, sowie die von A. Michaelis und W. Kerkhof[2]) entdeckte Verbindung $C_6H_5O_2C\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,OPCl_4$.

2. Über ein reichlich auftretendes Nebenprodukt der Reaktion zwischen Salicylsäurechlorid und Phosphorpentachlorid und seine thermische Spaltung.

Die soeben besprochene Umsetzung zwischen Salicoylchlorid und Phosphorpentachlorid verläuft nur mit mäßiger Ausbeute im Sinne von Gleichung B. Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Hochvakuumdestillation folgten auf die erwartete Verbindung noch beträchtliche Mengen einer wesentlich höher siedenden Fraktion. Diese erwies sich bei erneuter Hochvakuumdestillation als durchaus uneinheitlich. Es lag daher die Annahme nahe, daß man es hier mit den Produkten eines thermischen Zerfalls zu tun habe. In der Tat war es möglich, aus der Natur der iso-

[1]) A. **239**, 312 (1887). [2]) B. **31**, 2172 (1898).

Digitized by Google

lierten Spaltstücke rückwärts auf ein reichlich auftretendes Nebenprodukt dieser Reaktion zu schließen, das offenbar den recht hohen Destillationstemperaturen nicht gewachsen ist. Bei der erneuten Hochvakuumdestillation gingen drei Fraktionen über, die sich durch ihre Siedepunkte wesentlich voneinander unterschieden. Die beiden zuerst übergegangenen Anteile bestanden einerseits aus o-Chlor-benzotrichlorid, andererseits aus der Verbindung $O_2PO\,(2)\,C_6H_4\,(1)$-$COCl$, die von Couper[1]) entdeckt und als „Salicyl-Monochlorophosphat" bezeichnet worden ist, während R. Anschütz[2]) ihre Konstitution aufgeklärt hat. Über die dritte Fraktion soll erst weiter unten berichtet werden. Aus dem Auftreten der erwähnten beiden Substanzen wurde nun der Schluß gezogen, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäurechlorid als Nebenprodukt eine Verbindung entsteht, deren Bildung sich durch Kondensation von 1 Molekül Phosphorpentachlorid mit 2 Molekülen Salicoylchlorid vollzieht. Die Entstehung einer derart konstituierten Substanz ist an sich durchaus wahrscheinlich und ihr thermischer Zerfall könnte nach dem folgenden Schema sehr wohl zu den beiden isolierten Spaltstücken führen:

$$\text{D}\qquad ClOC\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,O - \overset{\overset{Cl_2}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}} - O\,(2)\,C_6H_4\,(1)\,COCl \longrightarrow$$

$$Cl_3C\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,O - \overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{P}} - O\,(2)\,C_6H_4\,(1)\,COCl \longrightarrow$$

$$Cl_3C\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,Cl + O : \overset{\overset{O}{|}}{\underset{}{P}} - O\,(2)\,C_6H_4\,(1)\,COCl$$

Die bereits erwähnte dritte Fraktion stellte eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von ungewöhnlich hoher Viscosität dar, deren Aussehen zu einer näheren Untersuchung wenig einlud; sie schied nach mehrtägigem Stehen reichliche Mengen

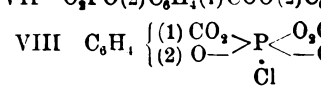
[1]) A. **109**, 371 (1859).

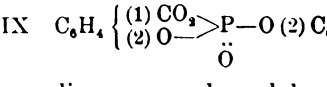
[2]) A. **228**, 317, 321 (1885); **239**, 316 (1887); **346**, 289, 293 (1906); der Konstitutionsbeweis gründet sich auf die für das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid von R. Anschütz angenommene Formulierung, die in der vorliegenden Arbeit mit Nr. II versehen ist; daß diese in der Tat zutrifft, ist weiter oben bewiesen worden.

Digitized by Google

einer farblosen, schön krystallisierten Verbindung ab, der die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_6ClP$ zukam. Diese Substanz ist der bereits erwähnten Verbindung $O_2PO(2)C_6H_4(1)COCl$ in vieler Hinsicht zum Verwechseln ähnlich. Doch während letzteres Säurechlorid unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit in die Verbindung $H_2O_3PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$ übergeht, die von Couper entdeckt und als „Phosphosalicylsäure" bezeichnet worden ist[1]), liefert die Substanz $C_{14}H_8O_6ClP$ unter gleichen Bedingungen einen Körper von der Bruttoformel $C_{14}H_{15}O_{10}P$. Dieser gibt an Wasser Phosphosalicylsäure ab, während als schwerer lösliche Komponente Salicylsäure zurückbleibt. Nach dem Gesagten ist es wohl möglich, sich von der Konstitution der Verbindung $C_{14}H_8O_6ClP$ Rechenschaft zu geben. Offensichtlich enthält sie die Reste von 2 Molekülen Salicylsäure, die entweder untereinander in Bindung stehen oder aber durch ein Phosphoratom verknüpft sind. Unter diesen Gesichtspunkten sind für die Substanz vor allem folgende drei Formeln in Betracht zu ziehen:

VII $O_2PO(2)C_6H_4(1)COO(2)C_6H_4(1)COCl$,

VIII 

IX 

Die Formulierung, nach welcher die neue Verbindung als ein Salolderivat erscheint (VII), kann deshalb nicht zutreffen, weil sie die bereits erwähnte, spielend leicht erfolgende Trennung der beiden aromatischen Kerne (unter Bildung von Phosphosalicylsäure und Salicylsäure) nicht zu erklären vermag; ferner bereitet es Schwierigkeiten, die Entstehung einer Substanz von der angenommenen Konstitution unter Berücksichtigung der angewandten Versuchs-

[1]) Couper, A. **109**, 372 (1859), hat sich von der Natur dieser Verbindung im Rahmen seiner damaligen Anschauungen eine durchaus zutreffende Vorstellung gemacht. Die obige Formulierung, die R. Anschütz, A. **346**, 289 (1906), aufgestellt hat, gründet sich auf die von ihm für das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid angenommene Konstitution (vgl. oben Formel II). Daß diese in der Tat zutrifft, ist in den vorhergehenden Ausführungen bereits bewiesen worden.

Digitized by Google

bedingungen verständlich zu machen.[1]) Letzteres gilt auch für Formel VIII. Gegen die zuletzt angeführte Auffassung der neuen Substanz (IX) bestehen jedoch keine ähnlichen Bedenken. Ihre Bildung läßt sich zwanglos durch Addition der Verbindung $O_2PO(2)C_6H_4(1)COCl$ an Salicylid erklären:

$$\text{E} \quad \left[C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO-\\(2)\,O-\end{cases}\right]_n + n\,O_2PO(2)C_6H_4(1)COCl =$$

$$n\,C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2>P-O(2)C_6H_4(1)COCl\,.\\(2)\,O-\;\;\ddot{O}\end{cases}$$

Hierfür spricht einmal die Tatsache, daß die Verbindung $O_2PO(2)C_6H_4(1)COCl$ in freier Form bei weitem spärlicher auftritt, als man nach der Menge des gleichzeitig entstandenen o-Chlor-benzotrichlorids erwarten sollte (vgl. Schema D). Ferner ist anzunehmen, daß sich ein Teil des angewandten Salicylsäurechlorids der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid durch Salicylidbildung entzieht, die wahrscheinlich bei gewöhnlicher Temperatur neben der Gesamtreaktion einhergeht. Es würde dies der von Kopetschni und Karczag[2]) beobachteten spontanen Selbstzersetzung des Salicoylchlorids entsprechen. Vielleicht spielt auch das durch thermische Spaltung von Salicyliden entstandene Radikal

$$-O(2)C_6H_4(1)C(:O)-$$

bei der unter E formulierten Reaktion eine Rolle.

Auch mit dem Verhalten des neuen Körpers gegen Luftfeuchtigkeit steht Formel IX im Einklang; denn einmal muß angenommen werden, daß Verbindungen mit der Atomgruppierung $.CO_2—PO_3:$ als echte Säureanhydride sehr wasserempfindlich sind. Ferner ist bekannt[3]), daß die o-carboxylierte Phenyl-phosphorsäure durch Wasser schon bei Zimmertemperatur allmählich verseift wird. Es ist nun nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, daß ein weiterer o-carboxylierter

[1]) Rein formal läßt sich die Bildung einer Verbindung von der Formel VII durch Kondensation zwischen dem angewandten Salicoylchlorid und der thermisch entstandenen Substanz $O_2PO(2)C_6H_4(1)COC$ wohl erklären. Diese Annahme ist jedoch nicht haltbar; denn letztere Verbindung tritt erst bei Temperaturen auf, die den Zersetzungspunkt des Salicoylchlorids weit überschreiten. Zudem dürfte dieses schon im Anfangsstadium der Reaktion aufgebraucht sein.

[2]) B. 47, 237 (1914).

[3]) Vgl. R. Anschütz u. G. D. Moore, A. 239, 317 (1887).

Digitized by Google

Phenylrest, der an Stelle eines zweiten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure tritt, noch leichter hydrolytisch abspaltbar ist.

Nach dem Gesagten wäre zu erwarten, daß die Verbindung $C_{14}H_8O_6ClP$ durch Luftfeuchtigkeit folgende Umwandlung erfahren würde:

$$F \quad C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2\\(2)\,O\end{cases}\!>P(:O)O(2)C_6H_4(1)COCl$$

$$\xrightarrow[-HCl]{+3H_2O} C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2H\\(2)\,O\end{cases}\!-PO_3H_2 + HO(2)C_6H_4(1)CO_2H\,.$$

Das Reaktionsprodukt ($C_{14}H_{15}O_{10}P$) enthält jedoch ein Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatome mehr als die Summe der beiden Verbindungen, die bei diesem Vorgang entstehen sollen (F) und sich, wie bereits erwähnt, auch leicht nachweisen lassen. Hieraus geht hervor, daß die Verbindung $C_{14}H_8O_6ClP$ an der Luft nicht mit 3, sondern mit 4 Molekülen Wasser reagiert. Für das hierdurch entstandene Produkt, das entweder ein Gemisch oder eine sehr locker gefügte Molekülverbindung von der Bruttoformel $C_{14}H_{15}O_{10}P$ sein kann, kommen hauptsächlich folgende beiden Formulierungen in Betracht:

$$X \quad C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2H\\(2)\,OP(OH)_4\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2H\\(2)\,OH\end{cases}$$

$$XI \quad C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2H\\(2)\,OPO_3H_2\end{cases}\cdot H_2O\cdot C_6H_4\begin{cases}(1)\,CO_2H\\(2)\,OH\end{cases}.$$

Mit ersterer Auffassung (X) steht das Verhalten des Produkts beim Behandeln mit kaltem Wasser in Einklang; hierbei geht, wie bereits angeführt, die phosphorhaltige Komponente in Lösung, während die Salicylsäure in der Hauptsache zurückbleibt. Ferner besteht eine Analogie mit der hydratischen Form der von Michaelis und Kerkhof[1]) dargestellten „Salol-O-Phosphinsäure", für welche die genannten Autoren die Formel $C_6H_5OCO(1)C_6H_4(2)OP(OH)_4$ der Auffassung als Krystallwasserverbindung vorziehen. Endlich aber enthält die Auflösung des vorliegenden Produkts in organischen Solventien das Gemisch *zweier* Substanzen (entsprechend X), wie sich aus der Molekulargewichtsbestimmung ergab, die auf kryoskopischem Wege vorgenommen wurde. Immerhin bleibt zu berücksichtigen, daß eine erst beim Lösungsvorgang erfolgende Spaltung das Vorhandensein zweier Verbindungen vor der Auflösung vortäuschen könnte. Jedenfalls ist auch die unter XI gegebene Auffassung mit den bisher mitgeteilten Beobachtungen vereinbar. Auch hat Chasanowitsch[2]) gezeigt, daß Coupers Phosphosalicylsäure mit 3 Molekülen Krystallwasser vorkommen kann: $HO_2C(1)C_6H_4(2)OPO_3H_2\cdot 3H_2O$. Es besteht mithin die Möglichkeit, die Verbindung $C_{14}H_{15}O_{10}P$ als ein Analogon dieser Substanz zu betrachten, das durch den Ersatz von 2 Molekülen Krystallwasser durch 1 Molekül Krystallsalicylsäure entstanden gedacht werden könnte. Man hätte dann anzunehmen, daß die Phosphosalicylsäure die Fähigkeit

[1]) B. **31**, 2174 (1898). [2]) B. **20**, 1165 (1887).

Digitized by Google

besitzt, mit 3 Hydroxylgruppen nebenvalenzmäßig in Bindung zu treten. Abschließend sei bemerkt, daß nach bisherigen Erfahrungen Formel XI als wahrscheinlicher gelten muß, ohne daß sich jedoch ein zwingender Beweis für diese Auffassung erbringen ließe.

3. Zur Nomenklatur der bisher besprochenen Verbindungen.

Die systematischen Namen[1]) der in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Substanzen sind größtenteils so ungewöhnlich lang, daß sich die Einführung kurzer Trivialnamen dringend empfiehlt. Es werden daher solche hier vorgeschlagen und weiter unten gelegentlich auch angewendet.

Kürzere Namen der gedachten Art für die hier besprochenen Salicylsäurederivate verschiedener Säuren des Phosphors bildet man wohl am zweckmäßigsten ausgehend von der Verbindung $H_2O_2PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$. Couper hat diese Substanz als Phosphosalicylsäure bezeichnet und damit einen Weg beschritten, der weiter verfolgt, zu brauchbaren Trivialnamen führen dürfte. Die Bezeichnung Coupers läßt sich nämlich noch wesentlich kürzen, wenn man in der Weise verfährt, wie dies bei der ähnlich gebauten Salicoyl-salicylsäure geschehen ist. Dieser Verbindung hat die Industrie den Namen Diplosal beigelegt, der sich bereits in die wissenschaftliche Literatur einzubürgern beginnt.[2]) Analog läßt sich für die Phospho-salicylsäure der Name „Phosphosal" bilden.

Sind es nun andere Säuren des 5-wertigen Phosphors, die mit Salicylsäure kombiniert erscheinen, so läßt sich dies durch entsprechende Präfixe leicht ausdrücken. Die hypothetische Verbindung $(HO)_4PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$ wäre demnach als „Ortho-phosphosal" zu bezeichnen, während sich für das Metaphosphorsäurederivat $O_2PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$ der Name „Meta-phosphosal" ergäbe.

Ebenso wenig Schwierigkeiten bereitet die Benennung der Verbindung $O:P(OH)[O(2)C_6H_4(1)CO_2H]_2$, die im Laufe dieser Arbeit in Form eines verwickelt zusammengesetzten Abkömmlings (IX) angetroffen wurde. Diese Säure kann durch Kondensation von 1 Molekül Phosphor-

---

[1]) Herrn Professor Dr. B. Prager von der Redaktion des Beilstein-Handbuches sei auch an dieser Stelle für Hinweise auf die jetzt übliche Systematik der Namengebung bestens gedankt. Hierdurch wurde es möglich, weitgehend diejenigen Bezeichnungen zu verwenden, unter denen die hier behandelten Substanzen demnächst im Beilstein-Werk besprochen werden.

[2]) Vgl. R. Anschütz u. K. Riepenkröger, A. 439, 2 Anm. 1 (1924).

Digitized by Google

säure und 2 Molekülen Salicylsäure entstanden gedacht werden und wäre demnach als „Phospho-disal" zu bezeichnen.

Auf ähnliche Weise gelangt man zu kurzen Gebrauchsnamen für solche Substanzen, die sich von der Salicylsäure und Säuren des 3-wertigen Phosphors ableiten lassen. Als Beispiel sei hier das hypothetische Phosphorigsäurederivat $(HO)_2PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$ betrachtet. Es läßt sich mit dem Phosphosal vergleichen und bildet wie dieses einen geeigneten Bezugskörper für die Nomenklatur. Für diese Verbindung wird der Trivialname „Phosphorisal" vorgeschlagen.

Näheres ergibt die folgende Gegenüberstellung der systematischen Bezeichnungen und der vorgeschlagenen Trivialnamen für die wichtigsten der hierher gehörigen Verbindungen, in deren Formeln der Übersichtlichkeit halber auf Hervorhebung der o-Stellung verzichtet ist:

$(HO)_2OPO.C_6H_4.CO_2H$,

Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-phenylester],
Mono-[2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure;
Phosphosal.

$Cl_2OPO.C_6H_4.COCl$,

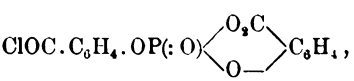
Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid,
[2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid;
Phosphosal-chlorid.

$Cl_4PO.C_6H_4.COCl$,

Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid,
[2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid;
Ortho-phosphosal-chlorid.

$O_2PO.C_6H_4.COCl$,

Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester],
[2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphat;
Meta-phosphosal-chlorid.



Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-[2-carboxy-phenylester]-C,P-anhydrid,
[2-Chlorformyl-phenyl]-[2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure-C,P-anhydrid;
Phospho-disal-C-monochlorid-C,P-anhydrid.

$OPO.C_6H_4.COCl$,

Metaphosphorigsäure-[2-chlorformyl-phenylester],
[2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphit;
Meta-phosphorisal-chlorid.

Digitized by Google

II. Untersuchungen in der Reihe der 3,5-Dichlor-salicylsäure.

Konstitutionsbeweis für das 3,5-Dichlor-ortho-phosphosal-chlorid,

$$Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPCl_4\end{cases}.$$

Wie oben angedeutet, wurde die Konstitutionsbestimmung der Verbindung $Cl_4PO(2)C_6H_4(1)COCl$ dadurch erschwert, daß sie auf die Identitätsprüfung zweier *Flüssigkeiten* hinauslief. Um diesen Übelstand zu beheben, wurde die Beweisführung auf das entsprechende Derivat der 3,5-Dichlor-salicylsäure übertragen, welches einen *festen Körper*[1]) darstellt, so daß hier durch Ermittlung des Mischschmelzpunkts die früher erzielten Ergebnisse völlig sichergestellt werden konnten. Dabei lag zwar den beiden Versuchsreihen der gleiche Gedanke zugrunde, doch erforderte seine Verwirklichung bei der 3,5-Dichlor-salicylsäure kleine Abweichungen, die im Anschluß an Schema H besprochen werden sollen:

$$H\quad Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPOCl_2\end{cases}\xrightarrow{PCl_5\ (165^\circ)}Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPCl_4\end{cases}.$$

$$Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OH\end{cases}\xrightarrow{PCl_5\ (60^\circ)}$$

Das Ausgangsmaterial für den ersten Reaktionsweg läßt sich nämlich aus 3,5-Dichlor-salicylsäure und Phosphorpentachlorid nicht darstellen, da dieses Reagens alle in 3-Stellung substituierten Oxy-(2)-benzoesäuren-(1) in freie Phenol-carbonsäure-chloride überführt, wie R. Anschütz und Mitarbeiter gezeigt haben.[2]) Dennoch kann man unschwer zu der gewünschten Verbindung gelangen, wenn man die 3,5-Dichlor-salicylsäure mit Phosphortrichlorid umsetzt und an das Reaktionsprodukt Chlor anlagert[3]):

[1]) Vgl. R. Anschütz u. H. Mehring, A. **346**, 308 (1906).

[2]) B. **30**, 221 (1897).

[3]) R. Anschütz u. O. Sieplein haben gezeigt, daß Salicylsäure auf diese Weise in die gleiche Verbindung übergeführt wird, die sie auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid liefert; A. **346**, 293 (1906). Die erste Hälfte der unter J dargestellten Reaktionsfolge haben bereits R. Anschütz u. H. Mehring ausgeführt; A. **346**, 311 (1906).

Digitized by Google

J $Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)CO_2H\\(2)OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPO\end{cases}$,

$Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPO\end{cases} \xrightarrow{Cl_2} Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPOCl_2\end{cases}$.

Der zweite Reaktionsweg des Schemas H war von R. Anschütz und H. Mehring (a. a. O.) bereits begangen worden. Bei der Nacharbeitung gewann man das Endprodukt dieser Umsetzung nach dem Vorgange von Mehring[1]) ausgehend von 3,5-Dichlor-salicylsäure und Phosphorpentachlorid in *einer* Operation, also ohne das 3,5-Dichlorsalicoyl-chlorid zu isolieren. Die so erhaltene Substanz schmolz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des genannten Autors bei 102—104°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte der auf dem ersten Reaktionsweg des Schemas H dargestellte Körper. Auch der Mischschmelzpunkt beider Substanzen lag bei 102—104°. Sie stellen also die gleiche Verbindung dar, deren oben angenommene Formel mithin bewiesen ist.

III. Das „Gesetz des o-Schutzes" bei o-Phenol-carbonsäuren und Phenolen.

Als „Gesetz des o-Schutzes" soll kurz die Erscheinung bezeichnet werden, daß ein am Benzolkern haftender Substituent durch zwei in o-Stellung zu ihm befindliche Atome oder Atomgruppen gegen den Angriff mancher Agentien geschützt sein kann. Genauer gesagt, handelt es sich hierbei um weitgehende Herabsetzung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies möge nicht außer acht bleiben, wenn im folgenden auch meist an der hergebrachten Ausdrucksweise festgehalten ist, daß eine Reaktion leicht, schwer oder gar nicht eintrete, womit lediglich der unmittelbare Eindruck rein qualitativer Beobachtungen wiedergegeben werden soll.

Im Jahre 1895 fanden R. Anschütz und Mitarbeiter[2]),

[1]) Inaug.-Diss. dieses Autors: „Über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf (3,5)Dichlorsalicylsäure", Bonn, 1896, S. 24.

[2]) Die erste Mitteilung hierüber findet sich im D. R. P. 89596; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. IV, 156; B. 29, R. 1194 (1896). Das dort beschriebene Verfahren ließ sich die A.-G. für Anilinfabrikation auf Veranlassung des Entdeckers (R. Anschütz) patentieren; vgl. ferner B. 30, 221 (1897) u. A. 346, 298 (1906).

Digitized by Google

daß bei der Umsetzung von o-Phenol-carbonsäuren mit Phosphorpentachlorid die phenolische Hydroxylgruppe unangegriffen bleibt, wenn sich in der zweiten o-Stellung zu ihr ein Substituent befindet. Die Reaktion führt also im Gegensatz zu den bei der Salicylsäure gemachten Erfahrungen zu freien Phenol-carbonsäure-chloriden, wobei die Natur des zweiten o-Substituenten, der in der nachstehenden Gleichung mit R bezeichnet ist, keine Rolle zu spielen scheint:

$$\text{K}\quad \text{Ar}\begin{cases}(1)\text{CO}_2\text{H}\\(2)\text{OH}\\(3)\text{R}\end{cases} + \text{PCl}_5 = \text{Ar}\begin{cases}(1)\text{COCl}\\(2)\text{OH}\\(3)\text{R}\end{cases} + \text{POCl}_3 + \text{HCl.}^1)$$

Bei dem Versuch, diese Abweichung vom normalen Reaktionsverlauf zu erklären[2]), geht R. Anschütz von der Annahme aus, daß sich die Umsetzung zwischen Salicylsäure und Phosphorpentachlorid in folgender Weise vollziehe[3]):

$$\text{L}\quad \text{HO}(2)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{COOH} + \text{PCl}_5 = \text{HO}(2)\text{C}_6\text{H}_4(1)\text{COCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl},$$

$$\text{M}\quad \text{ClOC}(1)\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{OH} + \text{POCl}_3 = \text{ClOC}(1)\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{OPOCl}_2 + \text{HCl}.$$

Dementsprechend kommt er zu dem Schluß, daß sich bei o-Phenol-carbonsäuren mit eingeklemmter[4]) Hydroxylgruppe nur die erste Phase (L) der sonst üblichen Reaktion abspiele. Die Ursache hierfür erblickt er in dem „Schutz, den ein Orthosubstituent dem Phenolhydroxyl einer o-Phenolcarbonsäure vor dem Angriff des" als Nebenprodukt angenommenen „Phosphoroxychlorides gewährt".

Als erste Voraussetzung für eine Neubearbeitung dieses Problems schien die Klärung der Frage erforderlich, ob die Grundannahme von R. Anschütz zutrifft, nach der die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure im Sinne der Gleichung L und M verläuft. Diese Aufgabe ist nun schon vor einiger Zeit in eindeutiger Weise gelöst worden[5]); und zwar ist man hierbei zu dem überraschenden

[1]) Ar bedeutet in dieser Arbeit stets einen aromatischen Rest.

[2]) A. **346**, 375f. (1906). [3]) A. **228**, 319, (1885); **346**, 286 (1906).

[4]) Dieser Ausdruck soll lediglich die charakteristische Stellung dreier Substituenten am Benzolkern bezeichnen, nicht dagegen die sterischen Anschauungen Victor Meyers wiedergeben.

[5]) L. Anschütz, A. **439**, 269f. (1924).

Digitized by Google

Ergebnis gelangt, daß Salicylsäurechlorid und Phosphoroxychlorid nicht als Zwischenprodukte bei dieser Reaktion angenommen werden dürfen, da es nicht gelingt, diese beiden Verbindungen miteinander umzusetzen. Hieraus wurde gefolgert, daß Phosphorpentachlorid mit dem Phenolhydroxyl der Salicylsäure reagiert, *bevor* die Carboxylgruppe angegriffen wird. Als erstes Umsetzungsprodukt dieser Reaktion hätte man mithin die Verbindung $HO_2C(1)C_6H_4(2)OPCl_4$ anzusehen.[1]) In völliger Übereinstimmung hiermit stehen die interessanten Beobachtungen von A. Rosenheim und W. Loewenstamm[2]), aus denen hervorgeht, daß die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Salicylsäure nach primärer Bildung eines Additionsproduktes zu der Verbindung $HO_2C(1)C_6H_4(2)OSbCl_4$ führt. Ferner sei daran erinnert, daß der Phenylester der hypothetischen Säure $HO_2C(1)C_6H_4(2)OPCl_4$, die Verbindung $C_6H_5O_2C(1)C_6H_4(2)OPCl_4$ aus Salol und Phosphorpentachlorid dargestellt werden kann.[3])

Aus dem Gesagten ergibt sich folgende Interpretation des anormalen Reaktionsverlaufs bei o-Phenol-carbonsäuren mit eingeklemmtem Hydroxyl: Unter dem Einfluß doppelter o-Substitution vermag die Phenolgruppe nicht mit Phosphorpentachlorid zu reagieren, was sonst die erste Phase bei normaler Umsetzung darstellt. Infolgedessen greift dieses Reagens nur die Carboxylgruppe an, womit die Reaktion ihren Abschluß findet.[4]) Die beobachtete Anomalie beruht also auf einer Schutzwirkung gegenüber Phosphorpentachlorid und nicht auf einer solchen gegenüber Phosphoroxychlorid, wie man früher annahm. Das Material, an

[1]) In der soeben (s. vorige Anm.) angegebenen Arbeit ist der weitere Reaktionsverlauf eingehend besprochen.

[2]) B. 35, 1123 (1902); diese Arbeit war leider früher, A. 439, 269 (1924), übersehen worden.

[3]) A. Michaelis u. W. Kerkhof, B 31, 2172 (1898).

[4]) Völlig analoge Verhältnisse fanden Victor Meyer u. J. J. Sudborough, B. 27, 3147 (1894), bei dem Versuch, 3,5-Dinitro-phthalsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff zu verestern. Es bildete sich ein saurer Ester, da die eingeklemmte Carboxylgruppe nicht in Reaktion zu bringen war.

Digitized by Google

dem sich diese Einflüsse auswirken, besteht zunächst aus der verwendeten o-Oxybenzoesäure, nach Eintritt der Reaktion auch aus dem gebildeten o-Oxybenzoylchlorid. Bei letzterem hat man es mit einer reinen Abwehrwirkung der beiden o-Substituenten zu tun. Bei der Säure dagegen wird der o-Schutz durch die Neigung der Carboxylgruppe unterstützt, sich selbst mit Phosphorpentachlorid umzusetzen. Dennoch ist auch hier die Stellung der Substituenten maßgebend für den Reaktionsverlauf, da durch sie die Aktivität des phenolischen Hydroxyls unter diejenige der Carboxylgruppe herabgedrückt wird. Um in das Wesen der besprochenen Hemmungserscheinung tiefer einzudringen, schien es daher notwendig, den Einfluß verschiedenartiger Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der phenolischen Hydroxylgruppe festzustellen. Besonders interessierte natürlich das Verhalten di-o-substituierter Phenole gegenüber Phosphorpentachlorid, dem daher eine eingehende Untersuchung gewidmet wurde.

Besonders zu berücksichtigen war bei diesen Versuchen, daß Phenole und Phosphorpentachlorid verschiedene Verbindungstypen liefern können, da das zunächst als Nebenprodukt auftretende Phosphoroxychlorid mit noch nicht umgesetztem Phenol zu reagieren vermag. Die gegebenen Möglichkeiten sind aus folgenden Gleichungen zu ersehen:

N $\quad Ar.OH + PCl_5 = Ar.Cl + OPCl_3 + HCl,$

O $\quad Ar.OH + POCl_3 = ArO.POCl_2 + HCl,$

P $\quad Ar.OH + ArO.POCl_2 = (ArO)_2POCl + HCl,$

Q $\quad Ar.OH + (ArO)_2POCl = (ArO)_3PO + HCl.$

Bei Ausführung der zu schildernden Versuche wurde meist so verfahren, daß man das angewandte Phenol in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid vereinigte und sodann erhitzte, wenn die Reaktion nicht schon von selbst in Gang kam.

Die erhaltenen Ergebnisse sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

Es reagieren mit Phosphorpentachlorid:

Digitized by Google

Bei etwa 20°:			
2,4,6 Trichlor-phenol(1) . . .	nach	Schema	N, O, P
2,4,6-Tribrom-phenol(1) . . .	„	„	N
Mesitol	„	„	N
Bei etwa 60—80°:			
Pikrinsäure[1])	„	„	N
2-Nitro-6-methyl-phenol(1) . .	„	„	?
Noch nicht bei 80°:			
2,4-Dichlor-6-methyl-phenol(1)[2])	—	—	—

Wollte man in diese Übersicht die von R. Anschütz und Mitarbeitern untersuchten o-Oxybenzoesäuren bzw. o-Oxybenzoylchloride mit eingeklemmtem Phenolhydroxyl einbeziehen, so müßte man sie denjenigen Phenolen zurechnen, die bei 60—80° mit Phosphorpentachlorid reagieren.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die Schutzwirkungen, die Substituenten auszuüben vermögen, in weiteren Grenzen schwanken können, als man bisher annahm. Auch tritt deutlich hervor, daß man *allein* mit den räumlichen Vorstellungen Victor Meyers[3]) zu einer befriedigenden Erklärung der besprochenen Reaktionsanomalien *nicht* gelangt. Man wird vielmehr mit Kehrmann[4]) anzunehmen haben, daß auch die chemische Natur der Substituenten von großer Bedeutung ist. Zu einem Verständnis derartiger Wirkungen gelangt man vielleicht ausgehend von der durch R. Anschütz[5]) ausgesprochenen Grundvorstellung, daß „in der kleinen Welt des Moleküls einer chemischen Verbindung jedes Atom auf jedes andere darin enthaltene Atom chemisch wirkt". Daß sich derartige Einflüsse sterisch auswirken können, indem Substituenten durch gegenseitige Anziehung oder Abstoßung in bestimmte

[1]) Nach Literaturangaben.

[2]) Bei neuesten Versuchen, die man mit einem bisher nicht verwendeten, vermutlich weniger reinen Präparat von Phosphorpentachlorid ausführte, trat das Dichlor-o-kresol in Reaktion. Daß Verunreinigungen die Wirkung von Säurechloriden entscheidend beeinflussen können, ist bekannt. Es soll diesem Punkt jetzt erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt werden. (Anmerkung während der Korrektur.)

[3]) B. **29**, 842 (1896). [4]) B. **41**, 4358 (1908).

[5]) A. **346**, 378 (1906).

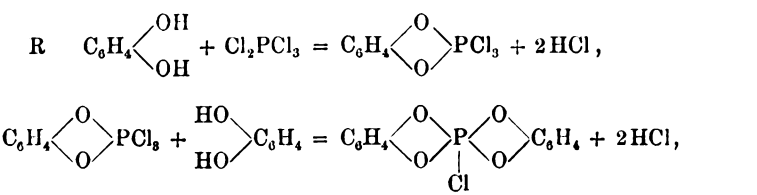
Digitized by Google

Lagen gedrängt werden, scheint zwar durchaus möglich. Zweifellos spielen aber auch andere Faktoren hier eine wichtige Rolle; so wird wahrscheinlich das Spiel der im Molekül vorhandenen Kräfte zur Ausbildung von Nebenvalenzen führen. Ob deren Wirkungsweise so einfach ist, wie das R. Anschütz angenommen hat, ist nach den hier beschriebenen Versuchen fraglich. Auch geht aus zahlreichen anderen Beobachtungen hervor, wie überaus verwickelt und rätselhaft die Wirkungen sein können, die Substituenten auszuüben vermögen. Es sei hier nur auf das bedeutende Material verwiesen, das K. v. Auwers und seine Schüler zur Erforschung dieser Verhältnisse gesammelt haben.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß noch weitere ausgedehnte Versuche notwendig sind, um das bearbeitete Problem einer Lösung entgegen zu führen.

IV. Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen Ortho-phosphorsäure $P(OH)_5$.

Eingangs ist bereits angedeutet worden, aus welchen Gründen die Darstellung von Verbindungen mit phosphorhaltigen Heterocyclen erwünscht schien. Um zu solchen Substanzen zu gelangen, ließ man Phosphorpentachlorid auf Brenzcatechin einwirken. Über die hierbei erhaltenen Ergebnisse ist zur Abgrenzung dieses Arbeitsgebiets schon an anderer Stelle[1]) in aller Kürze berichtet worden. Aus dieser ersten Veröffentlichung geht bereits hervor, daß die Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid in folgenden 3 Stufen verläuft:



$$\text{R}\quad C_6H_4(OH)_2 + Cl_2PCl_3 = C_6H_4O_2PCl_3 + 2\,HCl,$$

$$\text{S}\quad C_6H_4O_2PCl_3 + (HO)_2C_6H_4 = C_6H_4O_2P(Cl)O_2C_6H_4 + 2\,HCl,$$

$$\text{T}\quad 2\,ClP(O_2[1,2]C_6H_4)_2 + (HO)_2[1,2]C_6H_4 = P_2(O_2[1,2]C_6H_4)_5 + 2\,HCl.$$

[1]) B. 59, 2848 (1926).

Digitized by Google

Bemerkenswerterweise gelingt es, die bei diesen drei Reaktionsphasen entstehenden Produkte zu isolieren; auch war es möglich, die durch Gleichung S dargestellte Umsetzungsstufe als selbständige Reaktion zu verwirklichen. Die auf dem beschriebenen Wege erhältlichen drei neuen Verbindungen weisen teils ein bisher unbekanntes Heteroringsystem auf; sie leiten sich von der hypothetischen Ortho-phosphorsäure ab. Das Endprodukt der Reaktionsfolge, die Verbindung $P_2(O_2[1,2]C_6H_4)_5$, ist der erste bisher dargestellte neutrale Ester der genannten Säure.[1]) Die besprochenen Verbindungen sind bereits (a. a. O.) kurz gekennzeichnet worden; auch wurde schon die Einwirkung von Alkoholen auf das Produkt der ersten Reaktionsphase (R) gestreift. Die früher gemachten Angaben sollen nun ergänzt werden.

1. Brenzcatechyl-phosphortrichlorid (s. Gleichung R).

Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen wasserfreie Oxalsäure bei höherer Temperatur. — Wie zu erwarten war, wirken die beiden Reagenten in der Hitze im Sinne folgenden Schemas aufeinander ein:

$$U \quad C_6H_4[1,2]O_2PCl_3 \xrightarrow{(CO_2H)_2} C_6H_4[1,2]O_2POCl\,.$$

Um das bei dieser Reaktion erhaltene Brenzcatechylphosphoroxychlorid zu identifizieren, mußte man die Versuche nacharbeiten, welche Knauer zu dieser Verbindung geführt haben. Die aus diesem Anlaß gemachten Beobachtungen weichen von den Angaben des genannten Autors in wesentlichen Punkten ab, worauf andernorts[2]) näher eingegangen werden soll.

Bei der Umsetzung zwischen Brenzcatechyl-phosphortrichlorid und wasserfreier Oxalsäure bildet sich als Neben-

[1]) Vor kurzem haben W. Autenrieth u. Wilhelm Meyer, B. 58, 840 (1925), in der Verbindung $(C_6H_5.NH)_2(C_6H_5O)(HO)P.SH$ ein Derivat der fünfbasischen Thiolphosphorsäure, $(HO)_4P(SH)$, kennen gelehrt.

[2]) Nähere Mitteilung erfolgt im Journal für praktische Chemie.

Digitized by Google

produkt eine Verbindung, die nach ihrer Entstehung sowie nach ihrem Phosphorgehalt vermutlich als Di-o-phenylen-pyrophosphat, $(o\text{-}C_6H_4)_2P_2O_7$, anzusprechen ist.

Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen primäre aliphatische Alkohole. — Wie sich die neue Verbindung gegenüber Methylalkohol und Äthylalkohol verhält, wurde in der Hoffnung geprüft, auf diesem Wege zu gemischten aliphatisch-aromatischen Estern der hypothetischen Ortho-phosphorsäure zu gelangen. Die Reaktion lieferte jedoch unter Bildung von Chlorwasserstoff und Alkylchlorid in recht glatter Weise o-Phenylen-alkyl-phosphat. Sie verläuft wahrscheinlich stufenweise nach folgenden beiden Gleichungen, in denen Methylalkohol als Beispiel gewählt ist:

V $\quad C_6H_4 : O_2PCl_3 + 2\,HOCH_3 = C_6H_4 : O_2PCl(OCH_3)_2 + 2\,HCl,$

W $\quad C_6H_4 : O_2PCl(OCH_3)_2 = C_6H_4 : O_2P(O)(OCH_3) + ClCH_3.$

Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen primäre aromatische Amine. — Die Einwirkung von Anilin oder o-Toluidin auf Brenzcatechyl-phosphortrichlorid verlief insofern ähnlich wie diejenige von Alkoholen, als wiederum anstatt der theoretisch möglichen Derivate der hypothetischen Ortho-phosphorsäure lediglich Abkömmlinge der Phosphorsäure erhalten wurden. Wahrscheinlich vollzieht sich die Reaktion im Sinne folgender Gleichungen, in denen der Übersichtlichkeit wegen die Absättigung des entstehenden Chlorwasserstoffs durch überschüssiges Amin nicht dargestellt ist:

X $\quad C_6H_4 : O_2PCl_3 + 2\,H.NHAr = C_6H_4 : O_2PCl(NHAr)_2 + 2\,HCl,$

Y $\quad C_6H_4 : O_2PCl(NHAr)_2 = C_6H_4 : O_2P(NAr)(NHAr) + HCl.$

Die so erhaltenen Substanzen ähneln in ihrer Konstitution den Verbindungen vom Typus $O : P(:NAr)(.NHAr)$, die Michaelis und seine Mitarbeiter[1]) aufgefunden und als „Oxyphosphazoverbindungen" bezeichnet haben. Vermutlich war jedoch Michaelis von dieser Bezeichnung selbst nicht ganz befriedigt, denn er begründet sie mit folgenden

[1]) B. **28**, 616, 619 (1895); **29**, 716 (1896); A. **326**, 145 (1903); **407**, 310 (1915).

Digitized by Google

Worten[1]): „Ich habe diese Körper wegen der Analogie in der Zusammensetzung mit den Diazoverbindungen als Oxyphosphazoverbindungen bezeichnet, obgleich sie in ihrem Verhalten von diesen ganz verschieden sind.“ Augenscheinlich stehen die zuletzt erwähnten Substanzen dem lange bekannten Phosphorsäure-imidamid am nächsten, was sich auch in ihren chemischen Eigenschaften scharf ausprägt.[2]) Diese Verbindung, $O:P(:NH)(.NH_2)$, die auch den wenig geeigneten Namen Phosphamid führt, erinnert in ihrer Konstitution sehr an die Amidine. Es würde sich daher empfehlen, diese bisher nur im Gebiet der Carbonsäuren übliche Bezeichnung auch auf die entsprechenden Derivate anderer Säuren auszudehnen. Von diesem Standpunkt aus erscheint die Verbindung $O:P(:NH)(.NH_2)$ als Amidin der Metaphosphorsäure. Die erwähnten Substanzen von Michaelis wären mithin als arylierte Metaphosphamidine, die hier beschriebenen Verbindungen als arylierte Phosphamidine zu bezeichnen.[3]) Letztere Substanzen kann man mithin als erste Vertreter einer bisher unbekannten Körperklasse betrachten, für welche die Bezeichnung „Esteramidine“ vorgeschlagen wird.

2. Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid (s. Gleichung S).

Allgemeines. — Dem Brenzcatechyl-phosphormonochlorid liegt ein bisher unbekanntes heterocyclisches Ringsystem zugrunde.[4]) Die Atomgruppierung dieser Verbindung er-

[1]) A. **326**, 146 (1903).

[2]) Michaelis und Silberstein, B. **29**, 727 (1896), haben auf diese Beziehungen bereits hingewiesen, sie jedoch merkwürdigerweise der Namengebung nicht zugrunde gelegt.

[3]) Diese Verbindungen entsprechen der einfachen Formel $(RO)_2:P(:NAr)(.NHAr)$, während die von Michaelis und seinen Mitarbeitern beschriebenen substituierten Metaphosphamidine nur in dimerer Form bekannt sind; vgl. hierzu: B. **29**, 727 (1896); A. **326**, 147 (1903); **407**, 291, 312 (1915).

[4]) In zahlreichen innerkomplexen Brenzcatechinderivaten, die von Weinland, Böeseken, Rosenheim und den Mitarbeitern dieser Forscher dargestellt sind, werden ähnliche Ringsysteme angenommen.

Digitized by Google

innert außerordentlich an diejenige der Spirocyclane oder Spirane.[1]) Es scheint mithin sehr möglich, daß man bei geeigneten, d. h. durch Substitution asymmetrisch gemachten Abkömmlingen des Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorids Stereomerieerscheinungen antreffen wird, wie sie H. Leuchs und seine Mitarbeiter[2]) für die Spirane nachweisen konnten.[3]) Weiter unten soll hierauf zurückgekommen werden.

Die beiden Formen des Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorids. — Wie schon früher[4]) hervorgehoben wurde, kommt das Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid in *monomerer* und *dimerer* Form vor. Welche der beiden Formen man erhält, hängt von den Versuchsbedingungen ab.

3. o-Phenylen-orthophosphat, $P_2(O_2[1,2]C_6H_4)_5$.

Aus der Existenz dieser Verbindung geht hervor, daß alle 5 Chloratome des Phosphorpentachlorids in gleicher Weise zu reagieren vermögen; und zwar erfolgt diese Reaktion bei der Einwirkung von Brenzcatechin durchweg so leicht, daß der neutrale Orthophosphorsäure-ester das meist begünstigte Produkt dieser Umsetzung darstellt. Auf die valenzchemische Bedeutung dieser Verbindung wird später zurückzukommen sein.

Als bemerkenswerteste Eigenschaften des o-Phenylen-orthophosphats seien hervorgehoben, daß es beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt und Luftfeuchtigkeit gegenüber verhältnismäßig unbeständig ist.

In ihnen erscheinen Eisen, Bor, Wismut und viele andere Elemente als Heteroatome. Diese Verbindungen weisen jedoch *Nebenvalenz*-ringe auf, auch enthalten sie oft Krystallwasser und gelegentlich auch Krystallbrenzcatechin. Das Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid ist von ihnen also grundsätzlich verschieden. Aus der einschlägigen umfangreichen Literatur seien nur folgende Stellen angegeben: B. **45**, 1115 (1912); C. **1924**, I, 2500; B. **57**, 1341, 1828 (1924); **58**, 891 (1925).

[1]) Vgl. A. Baeyer, B. **33**, 3771 (1900), sowie H. Leuchs u. Dan Radulescu, B. **45**, 189 (1912).

[2]) B. **45**, 2114 (1912); **55**, 2131 (1922).

[3]) In neuerer Zeit haben Böeseken u. Meulenhoff, C. **1924**, I, 2500, Spiranisomerie bei innerkomplexen Verbindungen mit zentralem Boratom festgestellt.

[4]) B. **59**, 2849 (1926).

Digitized by Google

4. Weitere Ester der hypothetischen Ortho-phosphorsäure $P(OH)_5$.

Allgemeines. — Nachdem die Umsetzung von Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid den ersten Ester der Ortho-phosphorsäure geliefert hatte, unternahm man es, weitere Vertreter dieser merkwürdigen Körperklasse darzustellen. Hierbei zeigte es sich, daß anscheinend nur *rein* aromatische Ester dieser Art existenzfähig sind. Zum wenigsten waren mehrere Versuche, gemischte aliphatisch-aromatische Analoga dieser Verbindungen zu gewinnen, ohne Erfolg. Einer von den verschiedenen Wegen, auf denen man zu o-Phenylen-trialkyl-orthophosphaten zu gelangen versuchte, ist bereits oben beschrieben worden. Der hierbei beobachtete ungewöhnliche Reaktionsverlauf (s. Gleichungen V und W) ist übrigens wahrscheinlich nicht nur auf eine Abneigung gegen die Bildung der erwarteten Verbindungen zurückzuführen; hierfür sprechen zum wenigsten die Versuche von W. Strecker und Ch. Grossmann[1]), aus denen hervorgeht, daß sich ein einzelnes an 5-wertigem Phosphor haftendes Chloratom wohl durch aromatische, jedoch durch aliphatische Reste selbst dann nicht ersetzen läßt, wenn hierbei ein Derivat der gewöhnlichen Phosphorsäure entstehen würde.

Hierauf wurde die Aufgabe angegangen, diejenigen Ortho-phosphorsäureester zu gewinnen, welche man vom o-Phenylen-orthophosphat ableiten kann, indem man in dieser Verbindung schrittweise eine *ungerade* Anzahl von o-Phenylenresten durch Phenylgruppen ersetzt. Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung der gewünschten Verbindungen erwiesen sich die von R. Anschütz und W. O. Emery[2]) entdeckten Phenylester-chloride $C_6H_5OPCl_4$ und $(C_6H_5O)_3PCl_2$. Durch Umsetzung dieser Substanzen mit Brenzcatechin und Phenol gelang es, die drei Glieder der oben angedeuteten Esterreihe zu erhalten.[3]) Diese Ver-

[1]) B. **49**, 65 (1916). [2]) A. **239**, 312 (1887); **253**, 112 (1889).

[3]) Ester, in denen eine gerade Anzahl der o-Phenylenreste des o-Phenylen-orthophosphats durch Phenylgruppen ersetzt ist, konnten bisher nicht dargestellt werden.

Digitized by Google

bindungen werden mit wachsender Zahl der Phenylgruppen immer schlechter zugänglich; so war gerade der einfachste aromatische Vertreter der neuen Körperklasse, das Pentaphenyl-orthophosphat, am schwersten zu gewinnen.

5. Schlußbetrachtung.

Die Reihe $PCl_{5-n}(OAr)_n$; $(n = 0$ *bis* $5)$. — Unter den soeben besprochenen neuen Verbindungen befinden sich die bisher noch fehlenden zwei letzten Glieder einer Reihe, die man ausgehend vom Phosphorpentachlorid durch schrittweise erfolgenden Ersatz der Chloratome durch Aroxylgruppen ableiten kann. Sie lautet, wenn man anstatt der einzelnen Typen die einfachsten dargestellten Vertreter einsetzt:

PCl_5, $PCl_4(OC_6H_5)$[1]), $PCl_3(OC_6H_5)_2$[1]),
$PCl_2(OC_6H_5)_3$[1]), $PCl(O_2C_6H_4)_2$, $P(OC_6H_5)_5$.

Eine vergleichende Betrachtung der Eigenschaften, welche die einzelnen Glieder dieser Aufeinanderfolge darbieten, bestätigt die von Autenrieth und Wilhelm Meyer[2]) beim Phosphorsulfochlorid gemachte Beobachtung, daß die Geschwindigkeit, mit welcher am Phosphor gebundene Chloratome reagieren, mit Einführung von Aroxylgruppen abnimmt. Für ein genaueres Studium dieser Verhältnisse wäre es erwünscht, wenn man das einzige in obiger Reihe vorhandene Brenzcatechinderivat durch ein solches des Phenols ersetzen könnte. In dieser Richtung unternommene Versuche haben bisher jedoch nicht zum Ziel geführt.

Sind die Valenzen des 5wertigen Phosphoratoms ungleichartig und räumlich gerichtet? — Die hier aufgeworfene Frage hat man für Verbindungen vom Phosphoniumsalztypus auf Grund der überzeugenden Versuche zu bejahen, durch die Meisenheimer[3]) in die Valenzverhältnisse der elektropositiven 5wertigen Atome des Phosphors und Stickstoffs eingedrungen ist. Nach ihm unterscheidet sich die ionogene Valenz derartiger Zentralatome weitgehend von den vier

[1]) R. Anschütz u. W. O. Emery, A. **239**, 312 (1887); **253**, 111, 112 (1889).
[2]) B. **58**, 841 (1925).
[3]) B. **41**, 3966 (1908); **44**, 356 (1911); A. **385**, 117 (1911); **397**, 273 (1913); **399**, 371 (1913); **449**, 188, 213 (1926).

Digitized by Google

anderen Valenzen; für diese letzteren ist eine tetraedrische Anordnung in einer inneren Zone anzunehmen, während dem in einer äußeren Zone befindlichen Säurerest kein fester Platz und daher auch keine räumliche Bedeutung zukommen soll.[1]) Hieraus könnte man schließen, daß die ionogene Bindung einen entscheidenden Einfluß auf Art und Richtung der Valenzen ausübt, die von derartigen Zentralatomen ausgehen. Umgekehrt ließe sich annehmen, daß die Valenzverhältnisse der hier betrachteten 5wertigen Elemente völlig andere sein könnten, wenn das Molekül keine ionogene Atomverkettung aufweist. Ob dies wirklich der Fall ist, müßte sich an Derivaten der hypothetischen Ortho-phosphorsäure nachprüfen lassen.

Betrachtet man von diesem Gesichtspunkt aus das soeben beschriebene Pentaphenyl-orthophosphat, so wird man geneigt sein, die fünf Valenzen des Phosphoratoms in dieser Verbindung für gleichwertig zu halten. Träfe dies tatsächlich zu, so müßten diese fünf Valenzen in *einer* Ebene liegen, da eine gleichmäßige Verteilung im Raum nicht möglich ist. Umgekehrtenfalls dürfte wohl eine Valenzverteilung im Sinne von Meisenheimer die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben.[2]) Ausprägen sollte sich dies in den Isomeriemöglichkeiten solcher Ortho-phosphorsäureester, die fünf verschiedene aromatische Reste enthalten; doch dürfte die Klarlegung derartiger Isomerieverhältnisse großen experimentellen Schwierigkeiten begegnen. Aus diesem Grunde wurde zunächst ein anderes Kriterium für tetraedrische Valenzanordnung herangezogen; es ist dieses das Auftreten von Spiranisomerie, zu deren Ausbildung geeignete Substitution bei einigen der soeben beschriebenen Brenzcatechinderivate führen könnte. Über die Ergebnisse der in dieser Richtung unternommenen Versuche soll später berichtet werden.

---

[1]) Die eingehende Darlegung Meisenheimers findet sich A. 397, 283 (1913).

[2]) Mit Rücksicht auf das Verhalten des Phosphorpentachlorids besteht auch die Möglichkeit, daß drei von den fünf Valenzen des elektronegativen Phosphoratoms unter sich gleich, aber verschieden von den beiden anderen sind.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. Untersuchungen in der Reihe der Salicylsäure.

(Bearbeitet von *Ludwig Anschütz.*)

1. Zur Darstellung des Salicoylchlorids.

Zur Darstellung dieser Verbindung bedient man sich am besten der Umsetzung von salicylsaurem Natrium mit Thionylchlorid. Verfährt man hierbei nach Kopetschni und Karczag [1]), die auf diesem Wege das Chlorid der Salicylsäure entdeckt haben, so wird die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs nicht unerheblich durch die gallertartige Form des abgeschiedenen Natriumchlorides behindert. Zwar haben die genannten Autoren in dem Zusatz von Ligroin ein Mittel gefunden, welches das Kochsalz besser absaugbar macht; noch vollständiger erreicht man dies jedoch, wenn man das von R. Stoermer und H. Stockmann [2]) zur Bereitung von Säurechloriden empfohlene Verfahren befolgt, d. h. von vornherein in ätherischer Lösung arbeitet.

Das angewandte Material bestand aus salicylsaurem Natrium D. A. B. 5, das fein gemahlen und gut getrocknet war, sowie aus technischem Thionylchlorid, welches man 2 Stunden über Leinöl [3]) gekocht und sodann abdestilliert hatte.

Das zur Reinigung des Salicoylchlorides und später zu vielen anderen Zwecken angewandte Verfahren der Hochvakuumdestillation wurde kürzlich andernorts eingehend beschrieben.[4])

2. Umsetzung von Salicylsäurechlorid mit Phosphorpentachlorid.

50 g reines Phosphorpentachlorid gibt man in einen Fraktionskolben von mindestens 1 Liter Inhalt, welcher so eingespannt ist, daß sein Abflußrohr aufwärts zeigt. Mit letzterem steht ein Tropftrichter in Verbindung, der mit einem Gemisch von 50 g frisch destilliertem Salicoylchlorid und etwa dem gleichen Volumen trocknen Benzols beschickt wird. Den Hals des Fraktionskolbens schließt man mit Hilfe eines umgebogenen Vorstoßes an einen langen, gut wirkenden Rückflußkühler an. Endlich ist es notwendig, für Ausschluß der Luftfeuchtigkeit zu sorgen, und zweck-

[1]) D.R.P. 262883 u. 266351; Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. XI, 211, 213; C. 1913, II, 728, 1715; B. 47, 235 (1914).

[2]) B. 47, 1788 (1914).

[3]) Vgl. H. Meyer u. K. Schlegl, M. 34, 569 (1913).

[4]) L. Anschütz, B. 59, 1791 (1926).

Digitized by Google

mäßig, den abgespaltenen Chlorwasserstoff durch Wasser zu absorbieren und seine Menge durch Wägung festzustellen.

Die Reaktion wird in Gang gebracht, indem man den gesamten Inhalt des Tropftrichters möglichst schnell in den Fraktionskolben fließen läßt. Nach dem Abflauen der Umsetzung erhitzt man das Reaktionsgemisch in einem Wasserbade von etwa 80°, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und der Kolbeninhalt eine einheitliche hellgelbe Flüssigkeit darstellt. Hierauf verjagt man das Benzol sowie kleine Mengen unverbrauchten Phosphorpentachlorids, wozu man zweckmäßig einen Fraktionskolben mit auswechselbaren eingeschliffenen Vorlagen[1]) verwendet. Die anschließend vorgenommene Destillation im Hochvakuum liefert zwei flüssige Fraktionen[2]), während ein nur ganz geringfügiger Rückstand im Kolben hinterbleibt.

Ein mit der Wage verfolgter Versuch lieferte nachstehendes Ergebnis:

Angewandt:		
Salicoylchlorid	100	g
Phosphorpentachlorid	100	g
Versuchsmaterial	200	g
Beobachtet:		
Abgespaltener Chlorwasserstoff	21,6 g	[3])
Unverbrauchtes Phosphorpentachlorid	etwa 5,0 g	
Fraktion I; Siedep.$_{0,008}$ 130—150° (Badtemp. 175—235°)	90,0 g	[4])
Fraktion II; Siedep.$_{0,003}$ 165—200° (Badtemp. 235—265°)	63,4 g	[4])
Destillationsrückstand	etwa 10,0 g	
Verlust	etwa 10,0 g	[5])
	200,0 g	

[1]) Bereits W. O. Emery, B. 24, 597 (1891), hat derartige Kolben beschrieben; über die benutzten Geräte wird im Journal für praktische Chemie näher berichtet.

[2]) Die höher siedende Fraktion ist viel dickflüssiger als die zuerst übergegangene.

[3]) Berechnet 23,3 g.

[4]) Das Mengenverhältnis der beiden Fraktionen wechselte bei verschiedenen Versuchen nicht unerheblich. Die Ursache hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der mehr oder minder großen Heftigkeit der ersten Umsetzung.

[5]) Der Verlust entstand hauptsächlich durch Umfüllen des dickflüssigen Reaktionsprodukts.

Digitized by Google

a) Das Hauptprodukt der Reaktion. Fraktion I.

[2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid, Ortho-phosphosal-chlorid,

$ClOC(1)C_6H_4(2)OPCl_4$.

Fraktion I erwies sich als völlig einheitlich; sie lieferte nach der Reinigung durch erneute Vakuumdestillation eine farblose, dickflüssige Substanz von hohem Lichtbrechungsvermögen, der nach den Analysen die Zusammensetzung $C_7H_4O_2Cl_5P$ zukam:

0,1110 g Subst.: 0,1054 g CO_2, 0,0134 g H_2O. — 0,1572 g Subst.: 0,3427 g AgCl, 0,0532 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_4O_2Cl_5P$	Ber.	C 25,6	H 1,2	Cl 54,0	P 9,5
	Gef.	„ 25,9	„ 1,4	„ 53,9	„ 9,4.

Diese Substanz war nach ihren physikalischen Eigenschaften identisch mit der von R. Anschütz und G. D. Moore[1]) entdeckten Verbindung der gleichen Zusammensetzung, die nach der Vorschrift der genannten Autoren aus Phosphosal-chlorid[2]) $[ClOC(1)C_6H_4(2)OPOCl_2]$ und Phosphorpentachlorid zum Vergleich dargestellt wurde. Die Siedepunkte beider Präparate zeigten völlige Übereinstimmung, während die unbedeutenden Abweichungen in den optischen Konstanten sich zwanglos durch den verschiedenen Reinheitsgrad der beiden Substanzen erklären lassen.[3]) Das Vergleichspräparat, welches trotz oft wiederholter Vakuumdestillation ein klein wenig gelbstichig blieb, enthielt offenbar eine geringfügige Verunreinigung, welche die Werte für die molekulare Dispersion heraufsetzte.

Eigenes Präparat.

Siedep.$_{11}$ 178° (Badtemp. 205°)[4]); Siedep.$_{0,003}$ 133° (Badtemp. 160°). $d_4^{20,8} = 1{,}6334$. — $d_4^{20} = 1{,}635$.[4]) — $n_\alpha = 1{,}55783$, $n_D = 1{,}56335$, $n_\beta = 1{,}57354$, $n_\gamma = 1{,}58331$ bei 20,8°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}5582$, $n_D^{20} = 1{,}5637$.

[1]) A. 239, 319 f. (1887).

[2]) Von R. Anschütz, A. 228, 314 (1885), als o-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäure-dichlorid bezeichnet.

[3]) Die Bestimmung der optischen Konstanten dieser beiden Präparate führte Herr Dr. B. Ottens aus, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

[4]) Werte von R. Anschütz u. G. D. Moore, a. a. O.: Siedep.$_{11}$ 178° bis 179°; $d_4^{20} = 1{,}62019$.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	64,80	65,32	1,49	2,42

Vergleichspräparat.

Siedep.$_{11}$ 178° (Badtemp. 205°); Siedep.$_{0,003}$ 133° (Badtemp. 160°). $d_4^{18,7} = 1{,}6320$. — $d_4^{20} = 1{,}630$. — $n_\alpha = 1{,}55889$, $n_D = 1{,}56368$, $n_\beta = 1{,}57517$, $n_\gamma = 1{,}58538$ bei 18,7°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}5583$, $n_D^{20} = 1{,}5631$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef.	64,95	65,41	1,55	2,52

Nach der im theoretischen Teil gegebenen Begründung hat man also beide Verbindungen als Ortho-phosphosalchlorid, $ClOC(1)C_6H_4(2)OPCl_4$, anzusehen.

b) Durch thermischen Zerfall entstandene Spaltstücke des Nebenprodukts der Reaktion. Fraktion II.

Treibt man den nach Beseitigung von Fraktion I im Kolben hinterbliebenen Rückstand im Hochvakuum über, so erhält man, wie erwähnt, eine flüssige Fraktion (II), die während der Destillation keinen uneinheitlichen Eindruck macht. Daß dennoch während des Übergehens eine thermische Spaltung eingetreten ist, zeigt sich jedoch, wenn man das in der Vorlage aufgefangene Produkt einer erneuten Destillation im Hochvakuum unterwirft. Man erhält hierbei nämlich zunächst eine dünnflüssige, sodann eine feste und schließlich eine zähflüssige Fraktion (II, 1; 2; 3).

Ein mit der Wage verfolgter Versuch lieferte nachstehendes Ergebnis:

Angewandt:

Fraktion II	58,3 g

Beobachtet[1]):

Fraktion II, 1; Siedep.$_{0,001}$ 86—125° (Badtemp. 130—190°) .	15,0 g
Fraktion II, 2; Siedep.$_{0,004}$ 125—175° (Badtemp. 190—240°) .	2,0 g
Fraktion II, 3; Siedep.$_{0,004}$ 190—219° (Badtemp. 240—270°) .	37,5 g
Destillationsrückstand	3,8 g
	58,3 g

[1]) Das Mengenverhältnis der 3 Fraktionen wechselte bei verschiedenen Versuchen nicht unerheblich. Die Ursache hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der mehr oder minder großen Heftigkeit der ersten Umsetzung; vgl. Anm. 4, S. 96.

Digitized by Google

Fraktion II, 1. o-Chlor-benzotrichlorid.

$Cl[2]C_6H_4[1]CCl_3$.

Fraktion II, 1, die eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit darstellte, bestand in der Hauptsache aus o-Chlor-benzotrichlorid. Sie lieferte beim Kochen mit konz. Salpetersäure o-Chlor-benzoesäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 138—139° schmolz. Fraktion II, 1, wurde durch mehrfache Destillation sorgfältig gereinigt. Das so erhaltene o-Chlor-benzotrichlorid siedete in Übereinstimmung mit den Literaturangaben unter gewöhnlichem Druck bei 260°[1]), unter 13 mm Hg bei 129,5° (Badtemp. 162°).[2]) Durch Abkühlung konnte die Substanz in den festen Aggregatzustand übergeführt werden. An ihrer Reinheit ließen weder die Analysenwerte noch ihr Schmelzpunkt einen Zweifel:

0,1846 g Subst.: 0,2500 g CO_2, 0,0328 g H_2O. — 0,1975 g Subst.: 0,4927 g AgCl.

$C_7H_4Cl_4$	Ber.	C 36,5	H 1,8	Cl 61,7
	Gef.	„ 36,9	„ 2,0	„ 61,7.

Die Verbindung schmolz für sich und mit einem Vergleichspräparat[3]) gemischt bei 30°.[1])

Fraktion II, 2. [2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphat, Meta-phosphosal-chlorid,

$$C_6H_4\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPO_2\end{cases}.$$

Fraktion II, 2 stellte einen weißen krystallinischen Körper dar, der sich durch Einwirkung von Luftfeuchtig-

[1]) Vgl. Kolbe u. Lautemann, A. 115, 195 (1860).

[2]) G. D. Moore teilt in seiner Inaug.-Dissert.: „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei isomeren Monooxybenzoesäuren", Bonn, 1887, S. 33 u. 36, folgende Siedepunkte mit: Siedep.$_{11-12}$ 127—128°; Siedep.$_{15}$ 128—131°.

[3]) Dargestellt aus o-Chlor-benzoesäure über das o-Chlor-benzoylchlorid. Die bisher in der Literatur nicht beschriebene Umwandlung letzterer Verbindung in das o-Chlor-benzotrichlorid mit Hilfe von Phosphorpentachlorid vollzieht sich auffällig schwer. Sie war selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Druckrohr auf 200° noch ganz unvollständig.

Digitized by Google

keit unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzte. Die Reinigung der Substanz gelang durch Umkrystallisieren aus trockenem Äther und Absaugen unter weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Die Analysenwerte, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung bewiesen, daß der Verbindung die Formel $C_7H_4O_4ClP$ zukam:

0,1698 g Subst.: 0,2396 g CO_2. 0,0349 g H_2O. — 0,1740 g Subst.: 0,1155 g AgCl, 0,0886 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_4O_4ClP$	Ber.	C 38,4	H 1,9	Cl 16,2	P 14,2
	Gef.	„ 38,5	„ 2,3	„ 16,4	„ 14,2.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol)[1]:

$K = 5100$, $P = 15{,}54$ g, $p = 0{,}1660$ g, $\Delta = 0{,}229°$.

$C_7H_4O_4ClP$ Ber. M 219 Gef. M. 238.

Die Verbindung stimmte nach Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig mit dem „Salicyl-Monochlorophosphat" Coupers[2]) überein, das später R. Anschütz und seine Mitarbeiter als o-Chlorcarbonylphenyl-metaphosphorsäureester erkannt und genau beschrieben haben.[3]) Man bereitete daher zum Vergleich diese Substanz, das Metaphosphosal-chlorid, nach der von R. Anschütz[4]) gegebenen Vorschrift. In der Tat erwiesen sich beide Verbindungen als identisch, denn sie schmolzen frisch aus Äther umkrystallisiert, beim Erhitzen unter Feuchtigkeitsausschluß für sich und gemischt bei 95°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden R. Anschütz und O. Sieplein.[5]) Auch stimmten beide Präparate in ihrem Verhalten gegenüber Wasser durchaus überein. Der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt gingen sie in 24 Stunden unter Entwicklung von Salzsäuregas in Phosphosal, $H_2O_3PO(2)C_6H_4(1)CO_2H$[6]), über. Das aus Fraktion II, 2 gewonnene Phosphosal lieferte folgende Analysenzahlen:

---

[1]) Eine Kontrollbestimmung lieferte einen unbrauchbaren Wert, da die im geschlossenen Beckmannapparat vorhandene Luftfeuchtigkeit bald zersetzend auf das Versuchsmaterial einwirkte. Dieses verwandelte sich hierbei teilweise in die weiter unten besprochene Verbindung, die sich in fester Form abschied.

[2]) A. **109**, 371 f. (1859); C. r. **46**, 1107 (1858).

[3]) A. **228**, 317, 321 (1885); **239**, 316, 323 f. (1887); **346**, 288, 293 f. (1906); vgl. auch die übernächste Anm. [4]) A. **228**, 317 (1885).

[5]) A. **346**, 293 (1906); Zeile 12 u. 22 steht dort irrtümlich o-Carboxylphenylmetaphosphorsäureester statt *o-Chlorcarbonyl*phenylmetaphosphorsäureester.

[6]) Couper, unter dessen Händen sich diese Verbindung auf obigem Wege zum erstenmal gebildet hatte, bezeichnete sie als „Phosphosalicylsäure"; vgl. A. **109**, 372 (1859).

Digitized by Google

21,690 mg Subst.: 30,765 mg CO_2, 6,490 mg H_2O. — 0,1067 g Subst.: 0,0552 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_7O_6P$	Ber.	C 38,5	H 3,2	P 14,2
	Gef.	„ 38,7	„ 3,3	„ 14,4.

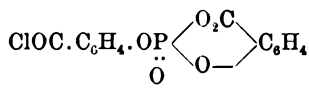
Die Verbindung schmolz für sich und mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 154° unter geringfügiger Zersetzung.[1])

Fraktion II, 3.

Nach kürzerem oder längerem Stehen[2]) schieden sich aus Fraktion II, 3 weiße Krystalle ab, die bei einzelnen Ansätzen die ganze Masse erstarren ließen. Den festen Anteil dieses Produktes trennte man vom flüssigen in der Weise, daß mit etwa dem gleichen Volumen trockenen Äthers durchgerieben und sodann unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt wurde.

Der krystallisationsfähige Anteil von Fraktion II, 3.

Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-[2-carboxy-phenylester]-C,P-anhydrid, Phospho-disal-C-monochlorid-C,P-anhydrid,



Die aus Fraktion II, 3, erhaltene feste Substanz (4 g), die sich aus trockenem Äther umkrystallisieren ließ, rauchte an der Luft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Sie erinnerte im Aussehen und Verhalten in geradezu verblüffender Weise an das soeben beschriebene Meta-phosphosal-chlorid. Man hielt beide Verbindungen um so mehr für identisch, als die Abscheidung des krystallisationsfähigen

[1]) Die Zersetzung tritt weniger in einer Verfärbung als in einer Herabsetzung des Schmelzpunktes auf etwa 140° hervor. R. Anschütz und Mitarbeiter erhielten die Substanz auf verschiedenen Wegen; die von ihnen beobachteten Schmelzpunkte lagen zwischen 140° und 147°; vgl. A. **228**, 318 (1885); **239**, 306, 317 (1887). — Vgl. hierzu auch Anm. 1, S. 104.

[2]) Die Krystallabscheidung läßt sich durch wiederholtes, lebhaftes Umrühren der zähen Masse fördern.

[3]) Die hier angegebene Konstitutionsformel kann als sehr wahrscheinlich, jedoch nicht als sicher bewiesen gelten.

Digitized by Google

Anteils von Fraktion II, 3 durch Zusatz von Meta-phosphosal-chlorid begünstigt wurde.[1]) Endlich lieferten beide Verbindungen unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit Substanzen, die wiederum einander ganz außerordentlich glichen, ja sogar beim Erhitzen ihres Gemisches keine nennenswerte Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigten.

Daß man es dennoch hier mit verschiedenen Substanzpaaren zu tun habe, erwies die weitere Untersuchung.

Der aus Fraktion II, 3 erhaltenen krystallisierten Substanz kam die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_6ClP$ zu, wie Analysenwerte sowie eine Molekulargewichtsbestimmung zeigten:

0,2616 g Subst.: 0,4710 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 21,180 mg Subst.: 38,180 mg CO_2, 4,290 mg H_2O. — 0,1881 g Subst.: 0,0808 g AgCl. 0,0629 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{14}H_8O_6ClP$	Ber.	C 49,6		H 2,4		Cl 10,5	P 9,2
	Gef.	„ 49,1,	49,2	„ 2,8,	2,3	„ 10,6	„ 9,3.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

$K = 5100$,	$P = 14{,}78$ g	I. $p = 0{,}1592$ g,	$\Delta = 0{,}160°$
		II. $p = 0{,}3228$ g,	$\Delta = 0{,}310°$.[2])
$C_{14}H_8O_6ClP$	Ber. M 339	Gef. M I. 343,	II. 359.

Diese Verbindung, das Phospho-disal-C-monochlorid-C,P-anhydrid, zeigte frisch aus Äther[3]) umkrystallisiert beim Erhitzen unter Feuchtigkeitsausschluß den Schmelzpunkt 81—82°. Gemischt mit Meta-phosphosal-chlorid schmolz die Substanz unscharf bei 68—74°. Der Luft-

[1]) Um das ursprünglich angenommene Impfphänomen kann es sich hier natürlich nicht handeln, doch ließ sich diese Beobachtung durch Wiederholung des Versuches bestätigen. Sie ist vielleicht dadurch zu erklären, daß in Fraktion II, 3 vorhandenes Salicylid mit dem zugesetzten Meta-phosphosal-chlorid reagiert.

[2]) Der zweite Wert war, wie aus der aufgetretenen Trübung ersichtlich, schon durch die Störung beeinträchtigt, die in Anm. 1, S 100 erwähnt ist.

[3]) Die Verbindung löst sich wesentlich schwerer in Äther als das Meta-phosphosal-chlorid. Beide Substanzen bilden bei raschem Auskrystallisieren Aggregate mikroskopischer Nädelchen.

Digitized by Google

feuchtigkeit ausgesetzt ging sie in etwa 24 Stunden unter Entwicklung von Salzsäuregas in eine Substanz über, deren Zusammensetzung durch folgende Analysen ermittelt wurde:

0,1378 g 0,2294 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,1254 g Subst.: 0,2049 g CO_2, 0,0447 g H_2O. — 0,2410 g Subst.: 0,3978 g CO_2, 0,0879 g H_2O. — 22,170 mg Subst.: 36,810 mg CO_2, 7,890 mg H_2O. — 20,095 mg Subst.: 6,2137 mg $Mg_2P_2O_7$.

$C_{14}H_{15}O_{10}P$	Ber.	C 44,9	H 4,0	P 8,3
	Gef.	„ 45,4, 44,6, 45,0, 45,3	„ 4,0, 4,0, 4,1, 4,0	„ 8,6.

Die Molekulargewichtsbestimmung lieferte etwa den halben Betrag *des* Wertes, der einer Verbindung von obiger Zusammensetzung zukommen müßte:

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in reinem Dioxan-1,4)[1]:

$K = 4950$, $P = 18{,}45$ g, I. $p = 0{,}1586$ g, $\Delta = 0{,}255°$
II. $p = 0{,}2908$ g, $\Delta = 0{,}453°$.

$^1/_2C_{14}H_{15}O_{10}P$ Ber. M 187 Gef. M I. 167, II. 172.

Der neue Körper ist, wie weiter oben begründet, wohl als Phosphosal–Hydrat–Salicylsäure anzusprechen.

Die meisten Solventien, so auch Wasser, lösen die Substanz nur teilweise und zwar unter Spaltung, wobei der zurückbleibende Anteil aus reiner Salicylsäure besteht. Man kann daher annehmen, daß eine solche Spaltung auch dann eintritt, wenn vollkommene Lösung erfolgt, wie dies z. B. bei der Verwendung von Dioxan der Fall ist. Der Wert, welcher sich bei der Molekulargewichtsbestimmung ergab, erscheint nach dem Gesagten verständlich. Besonders durch ihr Verhalten gegen Wasser unterscheidet sich die Substanz von dem ihr sonst so ähnlichen Phosphosal, $H_2O_3P(2)C_6H_4(1)CO_2H$, das sich leicht *vollkommen* in diesem Medium auflöst. Zudem ist in dem wäßrigen Auszug des neuen Körpers neben dem darin enthaltenen Phosphosal[2])

---

[1]) Näheres über Dioxan bei L. Anschütz u. W. Broeker, B. 59, 2844 (1926).

[2]) Charakteristisch für das Phosphosal ist seine durch siedendes Wasser schnell zu bewirkende Verseifung. Von deren Eintritt kann man sich leicht durch den Nachweis der entstandenen freien Phosphorsäure überzeugen.

Digitized by Google

auch der in Lösung gegangene Anteil von Salicylsäure durch Eisen-(III)-chlorid nachweisbar, während dieses Reagens auf eine frisch bereitete wäßrige Lösung von Phosphosal nicht einwirkt. Dieser Befund spricht dafür, daß die allein durch den Lösungsvorgang bewirkte Spaltung, welche bei Bestimmung des Molekulargewichtes in Erscheinung trat, in einer Abtrennung des in loser Bindung angenommenen Salicylsäuremoleküls besteht.

Der neue Körper schmolz bei 150—151°. Im Gegensatz zum Phosphosal findet bei kurzem Erhitzen auf Schmelztemperatur nur ein geringer Rückgang des Schmelzpunktes (auf 149°) statt.[1]) Ein Gemisch der Substanz mit Phosphosal schmolz bei 148°.

Der flüssige Anteil von Fraktion II, 3.

Wie oben erwähnt, hatte man den flüssig gebliebenen Anteil der Fraktion II, 3 von den abgeschiedenen Krystallen durch Verreiben der zähen Masse mit Äther und Absaugen getrennt. Das so erhaltene Filtrat wurde nach dem Verjagen des Äthers genauer untersucht, denn besonders mit Rücksicht auf seine verhältnismäßig große Menge (33,5 g) versprach man sich hiervon einen tieferen Einblick in den Verlauf der thermischen Spaltung. Die Untersuchung dieses Produktes, in dem man hauptsächlich Ortho-phospho-disalchlorid, $(ClOC.C_6H_4.O)_2PCl_3$, vermutete, lieferte Ergebnisse, die diese Annahme bestätigen.

[1]) Die früher und auch hier angegebenen Verflüssigungstemperaturen für Phosphosal und Phosphosal-Hydrat-Salicylsäure stellen wohl kaum wahre Schmelzpunkte dar, obschon sie verhältnismäßig scharf sind. Man findet sie auch nur bei langsamem Erhitzen, während die Substanzen beim Einbringen in vorgewärmte Heizbäder höher schmelzen. Die beobachteten Verflüssigungstemperaturen kommen demnach wohl Gemischen zu, die sich aus den ursprünglich vorhandenen Substanzen durch thermische Spaltung gebildet haben.

Digitized by Google

II. Untersuchungen in der Reihe der 3,5-Dichlor-salicylsäure.

(Mitbearbeitet von Fritz Wenger.)

1. Darstellung des 3,5-Dichlor-metaphosphorisal-chlorides,

$$Cl_2(3,5)C_6H_2 \begin{cases} (1)COCl \\ (2)OPO \end{cases}.$$

Man erhält dieses Säurechlorid durch Umsetzung von 3,5-Dichlor-salicylsäure[1]) mit Phosphortrichlorid nach der Vorschrift von R. Anschütz und H. Mehring[2]), die dieser Verbindung allerdings eine andere Formel zuschrieben; doch darf die oben angenommene Konstitution als bewiesen gelten.[3]) Das erhaltene 3,5-Dichlor-metaphosphorisal-chlorid schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren bei etwa 55°.

2. Darstellung des 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorides,

$$Cl_2(3,5)C_6H_2 \begin{cases} (1)COCl \\ (2)OPOCl_2 \end{cases}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung schmolz man eine größere Menge von 3,5-Dichlor-metaphosphorisal-chlorid durch Einbringen in ein Heizbad von etwa 60°. Dann leitete man etwa 2 Stunden lang einen gleichmäßigen Chlorstrom durch die Schmelze, die darauf der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Hierbei siedete die Hauptmenge unter 11 mm Druck bei 183° (Badtemp. 211°); sie erstarrte allmählich und erwies sich als die gewünschte Verbindung, wie aus den nachfolgenden Analysen hervorgeht:

0,1790 g Subst.: 0,1586 g CO_2, 0,0141 g H_2O. — 0,2598 g Subst.: 0,5455 g AgCl, 0,0839 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_7H_2O_3Cl_2P$	Ber.	C 24,5	H 0,6	Cl 51,8	P 9,1
	Gef.	„ 24,2	„ 0,9	„ 51,9	„ 9,0.

Das 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid ist farblos und sehr wasserempfindlich; es löst sich schwer in Petroläther, leichter in Äther und sehr leicht in Benzol. Aus Äther umkrystallisiert bildet es flache Nadeln, die bei 56—58° schmelzen.

[1]) Darstellung nach Th. Zincke u. H. Walbaum, A. **261**, 252 (1891).

[2]) A. **346**, 311 (1906). [3]) Vgl. L. Anschütz, A. **439**, 265 f. (1924).

Digitized by Google

3. Darstellung des 3,5-Dichlor-orthophosphosal-chlorides,

$$Cl_2(3,5)C_6H_2\begin{cases}(1)COCl\\(2)OPCl_4\end{cases}.$$

a) *Aus 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid und Phosphorpentachlorid.*

Äquimolekulare Mengen 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid und Phosphorpentachlorid wurden so lange im geschlossenen Rohr auf 165° erhitzt, bis die Reaktionsmasse beim Erkalten nur noch ganz geringe Mengen Phosphorpentachlorid abschied, wozu etwa 2 Tage erforderlich waren. Hierauf spülte man den Röhreninhalt mit Äther in einen Destillationskolben und verjagte den Äther sowie das gebildete Phosphoroxychlorid, wobei zuletzt evakuiert wurde. Den zähflüssigen Rückstand nahm man dann mit wenig Äther auf, aus dem sich das 3,5-Dichlor-orthophosphosal-chlorid beim Abkühlen in Form derber Krystalle abschied. Nach wiederholtem Umlösen aus Äther zeigte die Substanz den Schmelzp. 102—104°.

b) *Aus 3,5-Dichlor-salicylsäure über das 3,5-Dichlor-salicoyl-chlorid.*

Wie im theoretischen Teil erwähnt, führte man diese Reaktion nach dem von Mehring angegebenen abgekürzten Verfahren aus, also in *einer* Operation ohne Isolierung des 3,5-Dichlor-salicoyl-chlorides. Da hierüber bisher nur in der Dissertation des genannten Autors berichtet ist, sei darauf hingewiesen, daß die gewünschte Verbindung glatt entsteht, wenn man 1 Mol. 3,5-Dichlor-salicylsäure und 2 Mol. Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr etwa 24 Stunden lang auf 50—60° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend dem unter a) angegebenen Verfahren. Das so erhaltene 3,5-Dichlor-orthophosphosal-chlorid schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von R. Anschütz und H. Mehring[1]) bei 102—104°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch dieses Präparates mit dem Produkt, welches die unter a) beschriebene Methode geliefert hatte.

III. Versuche zum „Gesetz des o-Schutzes".

(Mitbearbeitet von Hermann Boedeker.)

Verhalten verschiedener Phenole gegen Phosphorpentachlorid.

1. *2,4,6-Trichlorphenol(1).* Zu 20 g Trichlorphenol, die in etwa 50 ccm Benzol aufgeschwemmt waren, gab man 21 g

[1]) A. **346**, 308 (1906).

Digitized by Google

Phosphorpentachlorid, worauf sogleich eine mäßig lebhafte Reaktion einsetzte. Man führte diese auf dem Wasserbade zu Ende, verjagte das Benzol und krystallisierte den hinterbliebenen Rückstand aus diesem Lösungsmittel um. Die so erhaltene farblose Substanz schmolz nicht völlig scharf bei 126—129°. Sie erwies sich als Bis-[trichlorphenoxyl]-phosphoroxychlorid, $(C_6H_2Cl_3O)_2POCl$, wie aus dem nachstehend aufgeführten Befunde bei Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zu ersehen ist:

0,1865 g Subst.: 0,2056 g CO_2, 0,0194 g H_2O. — 0,2099 g Subst.: 0,4432 g AgCl. — 0,1407 g Subst.: 0,0341 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_4O_3Cl_7P$	Ber.	C 30,3	H 0,9	Cl 52,2	P 6,5
	Gef.	„ 30,1	„ 1,2	„ 52,2	„ 6,8.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach K. Rast:

$K = 40000$, I. $P = 0{,}1097$ g, $p = 0{,}0090$ g, $\Delta = 6{,}5°$
II. $P = 0{,}2178$ g, $p = 0{,}0163$ g, $\Delta = 6{,}5°$.

$C_{12}H_4O_3Cl_7P$ Ber. M 475
Gef. „ I. 505, II. 461.

Die neue Verbindung ist empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, wenn auch nicht in dem Maße, wie man es ihrer Konstitution nach erwarten könnte. Die diesem Esterchlorid zugrunde liegende Estersäure, $(C_6H_2Cl_3O)_2PO(OH)$, ist vor längerer Zeit von A. J. Zaharia[1]) dargestellt worden.

2. *2,4,6-Tribromphenol (1).* Zu einer Lösung von 10 g Tribromphenol[2]) in etwa 50 ccm trocknem Benzol gab man 6,3 g Phosphorpentachlorid, worauf sofort eine lebhafte Reaktion einsetzte. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wurde das Benzol sowie entstandenes Phosphoroxychlorid abdestilliert. Beim Erkalten erstarrte der hinterbliebene Rückstand zu einem Krystallbrei, den man abnutschte und aus Alkohol umlöste. Die so erhaltene Substanz erwies sich als 1-Chlor-2,4,6-tribrombenzol; sie schmolz bei 91—92° in naher Übereinstimmung mit der von C. Loring Jackson und H. A. Carlton[3]) für diese Verbindung gemachten Angabe (90—91°).

[1]) Bullet. **4**, 131 (1895); C. **1896**, I, 100.
[2]) Darstellung nach W. Körner, A. **137**, 208 (1866).
[3]) Am. **31**, 374 (1904); C. **1904**, I, 1408; die von anderen Autoren

Digitized by Google

3. *Mesitol.* Eine Lösung von 8 g Mesitol[1]) in etwa 50 ccm trocknem Benzol versetzte man mit 12 g Phosphorpentachlorid. Sogleich begann eine mäßig lebhafte Reaktion, die auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Hierauf verjagte man das Benzol sowie entstandenes Phosphoroxychlorid und unterwarf den flüssigen Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck. An erster Stelle ging hierbei als Hauptfraktion unter 18 mm Druck eine Flüssigkeit über, die zwischen 40° und 55° siedete. Es folgte ein unbeträchtlicher Nachlauf, aus dem man keine wohlcharakterisierte Verbindung herausarbeiten konnte. Die Hauptfraktion wurde durch erneute Vakuumdestillation gereinigt. Sie bestand aus Monochlormesitylen, das bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit darstellt. Zu seiner Identifizierung verwandelte man es nach R. Fittig und S. Hoogewerff[2]) mit rauchender Salpetersäure in Dinitrochlor-mesitylen. Das bei der Nitrierung erhaltene Produkt schmolz bei 176,5°, während die genannten Autoren den Schmelzpunkt zu 178—179° angeben.

4. *2,4-Dichlor-6-methyl-phenol (1).* Das zu diesem Versuch notwendige Ausgangsmaterial erhält man unschwer und in sehr guter Ausbeute aus o-Kresol und Sulfurylchlorid nach der Vorschrift von C. Martini.[3]) 8 g des auf diese Weise dargestellten Dichlor-o-kresols löste man in etwa 50 ccm trocknem Benzol und fügte 9,4 g Phosphorpentachlorid hinzu. Weder bei stundenlangem Stehen noch bei andauerndem Sieden unter Rückfluß trat Reaktion ein. Auch in einer Reibschale innig verrieben, setzten sich die beiden Verbindungen nicht miteinander um.[4])

5. *2-Nitro-6-methyl-phenol (1).* Nitriert man reines o-Kresol in Eisessig nach der Vorschrift von A. W. Hofmann und W. v. Miller[5]) und beachtet beim Aufarbeiten die Hinweise von M. Rapp[6]), so erhält man das 2-Nitro-6-methyl-phenol (1) leicht in reiner Form. 13 g des

---

mitgeteilten Schmelzpunktswerte liegen teils wesentlich tiefer; vgl. hierzu die Bemerkungen von Jackson u. Carlton, a. a. O.

[1]) Herr Geheimrat Professor Dr. K. v. Auwers hatte die Güte, das zu diesem Versuch erforderliche Mesitol zur Verfügung zu stellen, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

[2]) A. **150**, 325 (1869). [3]) G. **29**, II, 60 (1899); C. **1899**, II, 649.

[4]) Vgl. hierzu Anm. 2 S. 86.

[5]) B. **14**, 568 (1881). [6]) A. **224**, 175 (1884).

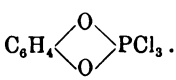
Digitized by Google

so gewonnenen Materials löste man in etwa 50 ccm trocknem Benzol und gab 17 g Phosphorpentachlorid hinzu. Da hierauf der Eintritt einer Reaktion nicht wahrzunehmen war, erhitzte man, bis das Benzol zu sieden begann. Durch die Temperaturerhöhung wurde eine mäßig lebhafte Umsetzung eingeleitet, nach deren Beendigung das Reaktionsgemisch eine tiefrote Flüssigkeit darstellte. Diese unterwarf man nach dem Verjagen des Benzols der Destillation im Hochvakuum. Bevor größere Anteile des Kolbeninhalts übergegangen waren, erfolgte hierbei eine ungemein heftige Zersetzung bei einer Innentemperatur von 150° und 0,0012 mm Druck. Man verzichtete daher darauf, das Hauptprodukt dieser Reaktion zu isolieren.

IV. Über aromatische Abkömmlinge der hypothetischen Ortho-phosphorsäure $P(OH)_5$.[1])

(Mitbearbeitet von *Walter Broeker*.)

1. Brenzcatechyl-phosphortrichlorid,



a) Darstellung des Brenzcatechyl-phosphortrichlorids.

Diese Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid als Hauptprodukt, wenn man folgende Versuchsbedingungen einhält:

Eine abgewogene Menge (52 g) Phosphorpentachlorid wird in trocknem Benzol (400 ccm) suspendiert und im Laufe von etwa 3 Stunden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit allmählich mit $^4/_5$ der äquimolekularen Menge (22 g) Brenzcatechin versetzt. Zweckmäßig führt man diese Operation in einem weithalsigen Kolben aus, der in einem doppelt durchbohrten Korken einen Rückflußkühler sowie ein Glasrohr trägt, welches ein Gummischlauch mit einem Erlenmeyerkölbchen verbindet. Letzteres ist mit dem anzuwendenden Brenzcatechin beschickt, das aus ihm in kleinen Anteilen zu der im Reaktionsgefäß befindlichen Suspension gegeben wird. Nachdem dies geschehen ist, und die anfangs stürmische Entwicklung von Chlorwasserstoff nach-

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über diese Versuche erschien bereits an anderer Stelle; vgl. B. 59, 2848 (1926).

Digitized by Google

gelassen hat, erhitzt man das Reaktionsgemisch zum Sieden, bis es eine gelbe Lösung darstellt, und kein Salzsäuregas mehr entweicht. Nun verjagt man das Benzol und unterwirft den Rückstand, der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels erstarrt, der Destillation unter vermindertem Druck, wozu man zweckmäßig einen Fraktionskolben mit auswechselbaren eingeschliffenen Vorlagen verwendet.[1]) Bei der Vakuumdestillation geht zunächst das unverbrauchte Phosphorpentachlorid über, sodann erhält man folgende beiden Fraktionen:

Fraktion I: Siedep.$_{11}$ 132° (Badtemp. 160°),
Fraktion II: Siedep.$_{11}$ 194° (Badtemp. 220°).

Fraktion I stellt das Brenzcatechyl-phosphor-trichlorid dar, von dem man auf diesem Wege etwa 55 Proc. der berechneten Menge erhält. Es geht als gelblich gefärbtes Öl über, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von großer Wasserempfindlichkeit erstarrt. Der Körper schmilzt bei 61—62°, löst sich schwer in Benzin, besser in Benzol und leicht in Äther. Aus einem Gemisch von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Äther erhält man ihn in Form feiner weißer Nadeln.

Man hüte sich davor, die Substanz mit der Haut in Berührung zu bringen, da dies zu schweren Ekzemen führen kann.

0,1813 g Subst.: 0,1967 g CO_2, 0,0398 g H_2O.[2]) — 0,2755 g Subst.: 0,3077 g CO_2, 0,0529 g H_2O.[2]) — 0,1074 g Subst.: 0,1881 g AgCl, 0,0488 g $Mg_2P_2O_7$.[3]) — 0,1989 g Subst: 0,0898 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_4O_2Cl_2P$	Ber.	C 29,3	H 1,6	Cl 43,3	P 12,6
	Gef.	„ 29,6	„ 2,5	„ 43,3	„ 12,7
		„ 30,5	„ 2,1	—	„ 12,6.

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 96.

[2]) Wegen der außergewöhnlich großen Wasserempfindlichkeit der Substanz ist es schwer, bei der Verbrennung gut stimmende Analysenwerte zu erhalten.

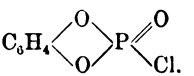
[3]) Bei den hier beschriebenen Verbindungen mit Säurechloridcharakter wurden Chlor- und Phosphorbestimmungen meist derart durchgeführt, daß man rauchende Salpetersäure und Silbernitrat im offenen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Steigrohr einige Stunden bei Wasserbadtemperatur auf die Substanzen einwirken ließ.

Digitized by Google

Fraktion II besteht aus Dibrenzcatechyl-phosphor-monochlorid. Die Ausbeute beträgt etwa 28 Proc. der Theorie. Besser stellt man diese Verbindung nach der weiter unten beschriebenen Methode dar.

b) Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen wasserfreie Oxalsäure bei höherer Temperatur.

Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid[1]),



Zu 13 g Brenzcatechyl-phosphortrichlorid, die in 10 ccm trocknem Benzol suspendiert waren, gab man 5 g entwässerte Oxalsäure und erwärmte das Reaktionsgemisch zum schwachen Sieden. Es fand eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd statt. Nach deren Beendigung wurde das Benzol verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt hierbei folgende beiden Fraktionen:

Fraktion I: Siedep.$_{12}$ 122° (Badtemp. 144°),
Fraktion II: Siedep.$_{12}$ 222° (über freier Flamme).

Fraktion I stellte das Hauptprodukt der Reaktion dar und bestand aus Brenzcatechyl-phosphoroxychlorid. Die Substanz ging als farbloses Öl über, erstarrte jedoch bald und zeigte sodann den Schmelzp. 58—59°. Sie ist schwer löslich in Petroläther, löslich in Benzol, leicht löslich in Äther. Wasser bewirkt heftige Zersetzung dieser Verbindung. Sie wurde mit dem nach Knauer[1]) erhältlichen Produkt identifiziert, worüber andernorts[2]) näher berichtet werden soll.

---

[1]) W. Knauer, B. 27, 2571 (1894), hat diese Verbindung zuerst beschrieben und als „sekundäres Brenzcatechin-o-oxychlorphosphin" bezeichnet; doch ist seine Schmelzpunktsangabe (35°) nach unseren Beobachtungen um etwa 25° zu niedrig; vgl. B. 59, 2848 Anm. 5 (1926).

[2]) Nähere Mitteilung erfolgt im Journal für praktische Chemie.

Digitized by Google

0,1640 g Subst.: 0,1211 g AgCl, 0,0959 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_6H_4O_3ClP$	Ber.	Cl 18,6	P 16,3
	Gef.	„ 18,3	„ 16,3.

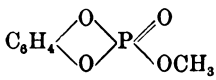
Fraktion II bildete ein farbloses, dickflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Äther in ein feines, weißes, krystallinisches Produkt überging. Dieses schmolz bei 136—138° und erwies sich als wasserempfindlich. Nach Bildungsweise und Phosphorgehalt dürfte in dieser Verbindung das Di-o-phenylen-pyrophosphat, $(o\text{-}C_6H_4)_2P_2O_7$, vorgelegen haben.

0,0990 g Subst.: 0,0685 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1300 g Subst.: 0,0877 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_8O_7P_2$	Ber.	P 19,0	Gef. P 19,3, 18,8.

c) Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen primäre aliphatische Alkohole.

o-Phenylen-methyl-phosphat,



Zu 5 g Brenzcatechyl-phosphortrichlorid, die in 20 ccm trocknem Äther gelöst waren, ließ man innerhalb 1 Stunde eine Mischung der 3 fach äquimolekularen Menge Methylalkohol (2 g) mit 20 ccm Äther tropfen. Während der Umsetzung entwickelten sich Chlorwasserstoff und Methylchlorid. Um letzteres nachzuweisen, leitete man die entweichenden Gase in ein mit Wasser gefülltes Azotometer. Der sich hierbei über dem Wasser sammelnde Anteil gab sich durch seinen ätherischen Geruch und die grün gesäumte Verbrennungsflamme als Methylchlorid zu erkennen. Gegen Ende der Reaktion wurde zum Sieden erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Nun verjagte man den Äther und unterwarf das im Kolben hinterbliebene schwach bräunlich gefärbte Öl der Vakuumdestillation. Hierbei ging unter 11 mm Druck bei 148° (Badtemp. 175°) eine farblose, sehr viscose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch über, die sich an der Luft allmählich verfärbte. Sie erwies sich als o-Phenylen-methyl-phosphat, wie die folgenden Analysenzahlen zeigen:

Digitized by Google

0,1748 g Subst.: 0,2887 g CO_2, 0,0612 g H_2O.

$C_7H_7O_4P$	Ber.	C 45,1	H 3,8
	Gef.	„ 45,0	„ 3,9.

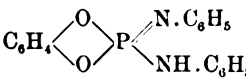
o-Phenylen-äthyl-phosphat. Läßt man auf Brenzcatechyl-phosphortrichlorid statt Methylalkohol in der soeben beschriebenen Weise Äthylalkohol einwirken, so gelangt man zum o-Phenylen-äthyl-phosphat. Die unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Äthylchlorid entstehende neue Verbindung siedet unter 12 mm Druck bei 157° (Badtemp. 185°). Im Aussehen und Verhalten ähnelt sie dem o-Phenylen-methyl-phosphat.

0,2042 g Subst.: 0,1132 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_9O_4P$	Ber. P 15,5	Gef. P 15,5.

d) Verhalten von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid gegen primäre aromatische Amine.

o-Phenylen-[N-di-phenyl]-phosphamidin,



Zu einer Lösung von 6 g Brenzcatechyl-phosphortrichlorid in 30 ccm trocknem Benzol ließ man bei etwa 0° unter Umschütteln eine Mischung von 14 g Anilin (etwas mehr als die 6fach äquimolekulare Menge) und 30 ccm trocknem Benzol tropfen, wobei für Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gesorgt war. Hierauf erhitzte man 1 Stunde zum Sieden und saugte die noch heiße Flüssigkeit vom abgeschiedenen Anilin-chlorhydrat ab, um vorzeitiges Ausfallen des entstandenen Esteramidins zu vermeiden. Dieses wurde beim Erkalten des Filtrats in Form feiner Krystalle erhalten, deren Menge sich durch Einengen der Mutterlauge noch vermehren ließ. Das o-Phenylen-[N-di-phenyl]-phosphamidin wurde abgenutscht und erwies sich bereits nach dem Waschen mit Äther als analysenrein. Die neue Verbindung schmilzt bei 242—244° unter geringfügiger Zersetzung. Sie löst sich ziemlich schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und ist sehr beständig gegenüber Säuren und Alkalien.

0,1261 g Subst.: 9,9 ccm feuchten N (20°, 747 mm). — 0,1496 g Subst.: 11,7 ccm feuchten N (19°, 746 mm). — 0,1087 g Subst.: 8,55 ccm feuchten N (23°, 750 mm). — 0,1365 g Subst.: 0,0483 g $Mg_2P_2O_7$.

Digitized by Google

$C_{18}H_{15}O_2N_2P$	Ber.	N 8,7	P 9,6
	Gef.	„ 8,8, 8,7, 8,7	„ 9,9.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach K. Rast:

$K = 40000$, $P = 0{,}2891$ g, $p = 0{,}0267$ g, $\Delta = 13°$.

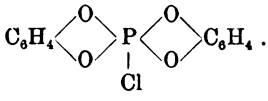
$C_{18}H_{15}O_2N_2P$	Ber.	M 322	Gef. M 284.

o-Phenylen-[N-di-o-tolyl]-phosphamidin. Wird anstatt des Anilins bei der soeben besprochenen Reaktion o-Toluidin verwendet, so erhält man das o-Phenylen-[N-di-o-tolyl]-phosphamidin, das dem niederen Homologen im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich ist. Die neue Verbindung schmilzt bei 226—228° unter geringfügiger Zersetzung.

0,1288 g Subst.: 9 ccm feuchten N (20°, 751 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N_2P$	Ber.	N 8,0	Gef. N 7,8.

2. Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid,



a) *Die monomere Form des Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorids.*

Darstellung aus Phosphorpentachlorid und Brenzcatechin. — Zu einer Lösung von 41 g Phosphorpentachlorid in 250 ccm trocknem Benzol, das man unter Rückfluß schwach sieden läßt, gibt man aus einem Tropftrichter eine Auflösung der äquimolekularen Menge Brenzcatechin (22 g) in 80 ccm absolutem Äther. Hierbei scheidet sich bisweilen eine Krystallisation ab, löst sich jedoch wieder bei weiterem Erhitzen; man erwärmt so lange, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufgehört hat. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid in nadelförmigen Krystallen ab, die von der Mutterlauge unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit getrennt werden.[1]) Nach dem Waschen mit Äther zeigt die Substanz bereits nahezu den richtigen Schmelzpunkt. Völlig rein erhält man sie durch Vakuumdestillation (Siedep.$_{11}$ 194°). Engt man die Mutterlauge ein, so läßt sich die Ausbeute

[1]) Man verwendet hierzu zweckmäßig eine Glasnutsche mit senkrechter Wandung und verschließt sie während des Absaugens mit einem Gummistopfen, der ein Chlorcalciumrohr trägt.

Digitized by Google

noch erhöhen, doch erhält man dabei als Nebenprodukt das Brenzcatechyl-phosphortrichlorid.

Die neue Verbindung ist sehr wasserempfindlich, schwer löslich in Benzin, löslich in Benzol und Äther. Aus einem Gemisch von 3 Teilen Benzol und 1 Teil Äther krystallisiert sie in Nadeln, die bei 166—168° schmelzen.

0,1190 g Subst.: 0,2206 g CO_2, 0,0350 g H_2O. — 0,1470 g Subst.: 0,0739 g AgCl, 0,0579 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1290 g Subst.: 0,0513 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1482 g Subst.: 0,0582 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_8O_4ClP$	Ber.	C 51,0	H 2,9	Cl 12,5	P 11,0
	Gef.	„ 50,6	„ 3,3	„ 12,4	„ 11,0
		—	—	—	„ 11,1
		—	—	—	„ 10,9.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

$K = 5100$, $P = 16{,}90$ g, I. $p = 0{,}2089$ g, $\Delta = 0{,}209°$
II. $p = 0{,}2954$ g, $\Delta = 0{,}280°$.

$C_{12}H_8O_4ClP$ Ber. M 283 Gef. M I. 302, II. 318.

Darstellung des monomeren Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorids aus Brenzcatechyl-phosphortrichlorid und Brenzcatechin. — Zu einer Lösung von 13,5 g Brenzcatechyl-phosphortrichlorid in 75 ccm trocknem Benzol gibt man im Lauf von 2 Stunden allmählich die äquimolekulare Menge Brenzcatechin (6 g).[1]) Zweckmäßig bedient man sich hierzu der Apparatur, die für die Darstellung des Brenzcatechyl-phosphortrichlorids empfohlen wurde. Etwa 1 Stunde nach Beginn der Operation setzt die Abscheidung feiner Krystalle ein. Wenn die Entwicklung von Chlorwasserstoff nach Zugabe des gesamten Brenzcatechins träger geworden ist, erwärmt man so lange auf dem Wasserbade, bis die Krystalle gelöst sind und kein Salzsäuregas mehr entweicht. Beim Erkalten scheidet sich das Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid in nadelförmigen Krystallen ab.

0,0903 g Subst.: 0,0462 g AgCl.

$C_{12}H_8O_4ClP$ Ber. Cl 12,5 Gef. Cl 12,7.

b) *Die dimere Form des Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorids.*

22 g Brenzcatechin versetzt man mit 500 ccm trocknem Benzol und gibt hierzu innerhalb 3 Stunden die äquimole-

[1]) Ohne zu erwärmen!

Digitized by Google

kulare Menge Phosphorpentachlorid (41 g), wobei man sich zweckmäßig der zur Darstellung von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid empfohlenen Apparatur bedient. Die beiden Reagenten setzen sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff lebhaft miteinander um. Nachdem das gesamte Phosphorpentachlorid zugegeben ist, wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Reaktionsgemisch eine klare gelbe Lösung darstellt und die Salzsäureentwicklung beendet ist. Man destilliert nun so viel Benzol ab, bis sich das Reaktionsprodukt in prachtvollen farblosen Krystallen abscheidet. Diese werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt.[1]) Das Reaktionsprodukt wird zu seiner Reinigung in Benzol unter Erwärmen gelöst und am besten aus dieser Lösung mit Benzin wieder gefällt; man erhält es sodann in Form feiner, weißer Krystalle. Das dimere Dibrenzcatechyl-phosphormonochlorid schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 180° und 210°.

0,0992 g Subst.: 0,1833 g CO_2, 0,0299 g H_2O. — 0,1600 g Subst.: 0,0834 g AgCl. — 0,1530 g Subst.: 0,0795 g AgCl. — 0,1117 g Subst.: 0,0441 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{12}H_8O_4ClP$	Ber.	C 51,0	H 2,9	Cl 12,5	P 11,0
	Gef.	„ 50,4	„ 3,4	„ 12,9	„ 11,0
		—	—	12,9	—

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):
$K = 5100$, $P = 18{,}79$ g, $p = 0{,}1352$ g, $\Delta = 0{,}064°$.
$(C_{12}H_8O_4ClP)_2$ Ber. M 565 Gef. M 573.

3. o-Phenylen-orthophosphat, $P_2(O_2[1,2]C_6H_4)_3$.

Eine abgewogene Menge Phosphorpentachlorid (10 g) versetzt man mit wenig trocknem Benzol (30 ccm) und gibt hierzu unter Wasserausschluß auf *einmal* die 2 fach äquimolekulare Menge von Brenzcatechin (11 g). Sofort wirken die beiden Reagenten unter lebhafter Abspaltung von Chlorwasserstoff aufeinander ein. Sobald die Reaktion träger geworden ist, erhitzt man zum Sieden, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht. Schon während der Umsetzung scheidet

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 114.

Digitized by Google

sich das o-Phenylen-orthophosphat in feinen, weißen Krystallen ab. Diese trennt man unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit von der Mutterlauge.[1]) Schließlich wäscht man mit Äther nach. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das o-Phenylen-orthophosphat ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus Xylol und Waschen mit Äther läßt es sich reinigen. Man erhält es so in Form derber Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop teils als wohlausgebildete 4- oder 6seitige Tafeln erweisen. Die Substanz schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 200° und 240°. Sie ist empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, durch welche sie in einigen Tagen vollständig zersetzt wird. Dementsprechend läßt sich auch die neue Verbindung, wie festgestellt wurde, durch alkoholisches Alkali unschwer zu Phosphorsäure und Brenzcatechin bzw. zu deren Salzen verseifen.

0,0802 g Subst.: 0,1761 g CO_2, 0,0237 g H_2O. — 0,1962 g Subst.: 0,4273 g CO_2, 0,0725 g H_2O. — 0,1751 g Subst.: 0,0656 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1062 g Subst.: 0,0389 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{30}H_{20}O_{10}P_2$	Ber.	C 59,8	H 3,3	P 10,3
	Gef.	„ 59,9	„ 3,3	„ 10,4
		„ 59,4	„ 4,1	„ 10,2.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in reinem Dioxan-1,4)[2]):

$K = 4950$, $P = 15{,}28$ g, I. $p = 0{,}0888$ g, $\Delta = 0{,}048°$
II. $p = 0{,}1280$ g, $\Delta = 0{,}066°$.

$C_{30}H_{20}O_{10}P_2$ Ber. M 602 Gef. M I, 599, II. 628.

4. Weitere Ester der Ortho-phosphorsäure.

a) *Phenyl-di-o-phenylen-orthophosphat,* $(C_6H_5O)P(O_2[1,2]C_6H_4)_2$.

Zu 20 g Phenoxyl-phosphortetrachlorid[3]), die sich geschmolzen am Grunde von 75 ccm trocknem, siedendem Benzol befinden, läßt man innerhalb 2 Stunden eine Auflösung von 17 g Brenzcatechin in 75 ccm Äther tropfen. Nun verjagt man die Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum. Hierbei geht das Phenyl-di-o-phenylen-

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 114. [2]) Vgl. Anm. 1 S. 103.

[3]) Darstellung nach R. Anschütz und W. O. Emery, A. **239**, 312 (1887).

Digitized by Google

orthophosphat unter 10—11 mm Druck bei 245—250° über. Man erhielt es nach einem beträchtlichen Vorlauf von Phenol und Brenzcatechin als farbloses, dickflüssiges Öl, das sich beim Verreiben mit Äther in derbe Kryställchen verwandelte, unter denen wie beim o-Phenylen-orthophosphat mit dem Mikroskop 4- und 6seitige Täfelchen zu erkennen waren. Die Verbindung löst sich schwer in Benzin, Benzol und Äther und zersetzt sich unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit.

Da die durch Verreiben mit Äther erhaltenen Krystalle unscharf zwischen 185° und 215° schmolzen, wurde der Schmelzpunkt der neuen Verbindung sogleich nach der Destillation am frisch erstarrten Kondensat bestimmt[1]); er liegt bei 192°.

Das Phenyl-o-phenylen-orthophosphat läßt sich durch heißes Wasser glatt zu Phosphorsäure, Phenol und Brenzcatechin verseifen. Letztere beiden Verbindungen kann man sehr gut nebeneinander nachweisen, indem man zunächst mit Bromwasser und dann mit Natronlauge versetzt. Im Gegensatz zum Phenol bildet Brenzcatechin nämlich keine unlösliche Verbindung, wenn man es mit Brom behandelt; man beobachtet nur eine gelbrote Färbung, die sich beim Zusatz von Natronlauge vertieft. Sind aber beide Verbindungen zugegen, so tritt beim Zugeben von Natronlauge zu der bereits mit Bromwasser versetzten Flüssigkeit nach Auflösung des Tribromphenols ein überaus kennzeichnendes Farbenspiel auf: der Farbton der Flüssigkeit geht von Gelb-rot zunächst in Dunkel-blau-grün und schließlich in Dunkel-rot-braun über.

b) *Triphenyl-o-phenylen-orthophosphat,*

$(C_6H_5O)_3PO_2[1,2]C_6H_4$.

Zu 9,5 g Triphenoxyl-phosphordichlorid[2]) gibt man allmählich die äquimolekulare Menge Brenzcatechin (2,8 g),

[1]) Über die Ausführung derartiger Schmelzpunktsbestimmungen wird im Journal für praktische Chemie berichtet.

[2]) Die Darstellung dieser Verbindung nach W. Autenrieth u. A. Geyer, B. 41, 151 (1908), ist der von R. Anschütz u. W. O.

Digitized by Google

wobei in einem Ölbade auf 150° erwärmt wird. Zweckmäßig bedient man sich bei diesem Versuch der Apparatur, welche zur Darstellung des Brenzcatechyl-phosphortrichlorids empfohlen wurde. Die Reaktion geht nur träge vonstatten. Nach Zugabe des gesamten Brenzcatechins leitet man so lange trockenes Kohlendioxyd in das Reaktionsgefäß, bis kein Chlorwasserstoff mehr mitgeführt wird. Schließlich befindet sich im Kolben ein bräunlich gefärbtes Öl, aus dem sich warzenförmige Krystallaggregate abscheiden.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält als Verunreinigung eine mäßige Menge von Triphenylphosphat, das durch Extraktion mit Xylol beseitigt wird.

Das Triphenyl-o-phenylen-orthophosphat bildet derbe Kryställchen, die unter dem Mikroskop teils als 4- und 6seitige Tafeln erscheinen. Die Verbindung ist schwer löslich in Petroläther, löslich in Äther und Benzol. Sie ist sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und schmolz unscharf[1]) zwischen 95° und 101°.

0,1298 g Subst.: 0,0359 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1003 g Subst.: 0,0276 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{24}H_{19}O_5P$ Ber. P 7,4 Gef. P 7,7, 7,7.

c) *Pentaphenyl-orthophosphat*, $P(OC_6H_5)_5$.

Zu 9,5 g Triphenoxyl-phosphordichlorid[2]) fügt man allmählich die berechnete Menge trockenes Phenol (4,7 g), wobei man sich zweckmäßig der zur Darstellung von Brenzcatechyl-phosphortrichlorid empfohlenen Apparatur bedient. Die Reaktion geht nur träge vonstatten. Nach Zugabe des gesamten Phenols leitet man in das Reaktionsgefäß so lange trockenes Kohlendioxyd ein, bis dieses keinen Chlor-

Emery, A. **253**, 112 (1889), angegebenen Methode vorzuziehen; denn bei der Addition von Chlor an Verbindungen des 3 wertigen Phosphors in ätherischer Lösung beobachtete man wiederholt Feuererscheinungen an der Ausmündung des Gaseinleitungsrohres, worauf es öfter zu Explosionen kam, die das Versuchsgefäß zerstörten.

[1]) Vermutlich hatte die Substanz schon etwas Wasser angezogen.

[2]) Vgl. Anm. 2 S. 118.

Digitized by Google

wasserstoff mehr mit sich führt. Man erhält so ein bräunliches Öl, das beim Abkühlen auf — 12° zum Teil fest wird. Man läßt den festen Teil sich absetzen und trennt ihn durch Dekantation von dem darüber stehenden Öl, das aus Phenol und Triphenyl-phosphat besteht. Unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß nutscht man die Krystalle ab[1]) und wäscht mit trockenem Benzol nach. Das so erhaltene Produkt stellt das Pentaphenyl-orthophosphat dar. In seinem Aussehen gleicht es vollständig den bereits beschriebenen Estern der Ortho-phosphorsäure. Die derben Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop als 6- und 4 seitige Tafeln. Die Verbindung ist sehr wasserempfindlich und schmilzt unscharf[2]) zwischen 46° und 52°.

0,2487 g Subst.: 0,6665 g CO_2, 0,1118 g H_2O. — 0,1357 g Subst.: 0,0305 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,3058 g Subst.: 0,0657 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{30}H_{25}O_5P$ Ber. C 72,5 H 5,1 P 6,3
Gef. „ 73,1 „ 5,0 „ 6,3, 6,0.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

$K = 5100$, $P = 17{,}48$ g, $p = 0{,}3154$ g, $\Delta = 0{,}210°$.

$C_{30}H_{25}O_5P$ Ber. M 496 Gef. M 438.[3])

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 114. [2]) Vgl. Anm. 1 S. 119.

[3]) Die Abweichung vom berechneten Wert dürfte sich durch geringfügige Zersetzung infolge der großen Wasserempfindlichkeit der Substanz erklären.

(Geschlossen den 3. Mai 1927.)

Digitized by Google

***L. Zechmeister** und **L. v. Cholnoky**,*
Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. I.

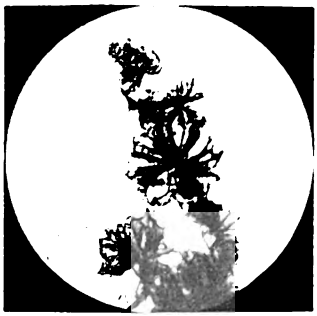


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig .

Capsanthin. 1. Aus Petroläther (Rohprodukt). 2. Aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther. 3. Aus Schwefelkohlenstoff (langsam). 4. Aus Methylalkohol.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphtalin;

von *K. Fries.*

III. Mitteilung.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 4. März 1927.)

In den ersten Mitteilungen wurde mit der Bearbeitung der Frage begonnen, welche zweikernigen anellierten Systeme mit einem Benzolkern, deren Strukturformeln stets figürliche Ähnlichkeit mit dem Naphtalin haben, auch die Eigentümlichkeiten der chemischen Natur des Naphtalins zeigen. Daß das nicht immer der Fall zu sein braucht, war schon seit langem aus den Arbeiten Bambergers über die *Tetrahydride* des *Naphtalins* und *Chinolins* bekannt. Meine bisherigen Untersuchungen und noch im Gang befindliche zeigen, daß Beispiele für bicyclische Verbindungen mit naphtoidem Charakter sogar selten sind.

Die Schwierigkeit bei der Entscheidung, ob „*naphtoid* oder *benzoid*“ [2]) liegt in der richtigen Auswahl der Reaktionen, die den Unterschied in der chemischen Natur der Benzol- und Naphtalinverbindungen sicher anzeigen. Denn es handelt sich in diesem Falle, genau so wie bei der Unterscheidung zwischen Verbindungen mit aliphatischem und aromatischem Charakter, um gradweise Verschiedenheiten, die allerdings, hier wie dort, in vielen Fällen so groß sind, daß, trotz der vielen Brücken, die sich zwischen den Antipoden bauen ließen, das Trennende häufig stärker hervortritt als das Verbindende.

[1]) I. und II. Mitteilung A. **389**, 305 (1912) und A. **404**, 50 (1914).

[2]) Ich gebrauche der Kürze halber diesen Ausdruck; aus dem Zusammenhang ergibt sich ohne weiteres, was er zu bedeuten hat.

Digitized by Google

Ich habe in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand eine Auswahl von Reaktionen angeführt, die ich für besonders geeignet halte, bei der Lösung der hier zu behandelnden Aufgaben behilflich zu sein, und die alle ihre Deutung dadurch finden, daß im Naphtalin die β,β- im Gegensatz zur α,β-Stellung keine Orthostellung im gewöhnlichen Sinne ist, wie es die Erlenmeyersche Formel ohne weiteres dartut.[1]) *„Naphtoid" sind nur jene Bicyclen, die ungleichwertige Orthostellungen besitzen.*

Es ist selbstverständlich, daß die vergleichenden Ver-

---

[1]) Über den Wert der Erlenmeyerschen Naphtalinformel, gegenüber allen anderen bisher zur Diskussion gestellten, hat meines Erachtens v. Weinberg [B. 54, 2168 (1921)] das richtige gesagt. Nur dem schon von v. Auwers beanstandeten Satz, der sich für die „rein aromatische Struktur des Naphtalins" ausspricht, kann ich nicht beipflichten. Die Erlenmeyersche Formel muß vielmehr so gelesen werden, wie es v. Auwers getan hat [v. Auwers u. Frühling, A. 422, 206 (1920), v. Auwers u. Krollpfeiffer, A. 430, 243 (1922)]. Man darf nicht übersehen, daß die mittlere Doppelbindung zum Valenzausgleich für beide Kerne benötigt wird, wodurch der ungesättigtere, mehr olefinische Charakter gegenüber dem Benzol bedingt ist. Die Feststellung von v. Auwers, daß die Erlenmeyersche Formulierung auch der spektrochemischen Eigenart des Naphtalins gerecht wird, ist höchst wertvoll. Wenn aber v. Auwers aus dem Grunde, weil „seit Jahrzehnten mit dieser Formel die Vorstellung zweier echter Benzolkerne verbunden ist", es zweckmäßig findet, an Stelle der Erlenmeyerschen Formel die unsymmetrische orthochinoide zu setzen, die mit den Ergebnissen der spektrochemischen Untersuchung ebenfalls harmoniert, so kann ich ihm darin nicht folgen. Einmal haben viele der gebräuchlichen Symbole mit dem Fortschreiten unseres Wissens ihren Inhalt geändert. Vor allem aber ist zu bedenken, daß die unsymmetrische Formel wohl einige der chemischen Eigenarten des Naphtalins verstehen läßt, manche auf den ersten Blick vielleicht leichter, als die Erlenmeyersche; aber der Mehrzahl — und gerade der charakteristischen — wird nur diese gerecht, vor allem der wichtigen Tatsache, daß die β,β-Stellung keine Orthostellung im gewöhnlichen Sinne ist, und daß *Naphtalinhydrid-2,3* oder Derivate davon, wenn sie überhaupt bestehen können, es bestimmt nur unter besonderen Umständen tun. Den unsymmetrischen Zustand festzulegen, wird nur dann möglich sein, wenn die Umwandlung in den symmetrischen durch Bindungsverschiebung oder Umlagerung ausgeschlossen ist. Im *Anthracen* liegt ein Beispiel hierfür vor.

Digitized by Google

suche sich nicht allein auf die oben erwähnten Reaktionen beschränken dürfen. Diese haben sich aber im weiteren Verlauf der Untersuchungen stets als die entscheidenden erwiesen. Deuten sie auf naphtoiden Charakter, so haben wir bisher noch immer gefunden, daß auch alle anderen vergleichsweise studierten Reaktionen genau so verlaufen, wie es in der Naphtalinreihe geschieht, und entsprechende Beobachtungen machten wir im umgekehrten Fall. Bei der Ausdehnung der vergleichenden Untersuchungen auf Reaktionen anderer Art wurden zunächst solche bevorzugt, von denen es schon lange bekannt ist, daß sie in der Benzol- und Naphtalinreihe verschiedenartig verlaufen. Dazu gehören:

1. *Die Kupplung primärer Amine mit Diazoniumsalzen*, im ersten Fall zu Diazoniumverbindungen, im anderen zu Aminoazoverbindungen führend. Da bekanntlich durch den Eintritt gewisser Substituenten in den Kern des Benzols dieser Unterschied verwischt wird, und auch die Wahl der Diazokomponente und andere Umstände bestimmend auf den Verlauf der Reaktion einwirken[1]), so besitzt sie für vergleichende Versuche keinen großen Wert. Immerhin zeigte es sich, daß, der Erwartung entsprechend, bei den im Laufe der Untersuchungen als naphtoid befundenen Bicyclen unter den Bedingungen für die Darstellung von Diazoaminobenzol nur Aminoazofarbstoffe entstehen und im anderen Fall in der Regel Diazoaminoverbindungen.

2. Die Umwandlung der Amine in Chinoline nach Skraup, eine Reaktion, deren Anwendung in der Naphtalinreihe dadurch eine Einschränkung erfährt, daß mit ihr die Pyridinringbildung über der β,β-Stellung unter keinen Umständen eintritt.[2]) Für das *β-Amino-tetralin* z. B. fällt diese Einschränkung fort.[3])

3. Kupplung von Oxyderivaten mit besetzter Para- und einer freien Orthostellung mit Diazoniumsalzen. Bei β-Naph-

[1]) Kurt H. Meyer, B. 54, 2267 (1921).
[2]) W. Marckwald, B. 20, 3154 (1888).
[3]) v. Braun, B. 54, 1710 (1922).

Digitized by Google

tolderivaten mit besetzter α- und freier β-Stellung tritt sie nicht ein.

4. *Nitrierung* und *Halogenierung* der Stammkörper. Beim Naphtalin werden zunächst die α-Stellungen bevorzugt.

Auch über die *Hydrierung* und *Sulfurierung* der Stammkörper werden vergleichende Versuche angestellt, über deren Ergebnis aber erst in einer späteren Mitteilung berichtet wird.

Weiterhin wurden die von den β-Aminoderivaten der Bicyclen sich herleitenden Benzalverbindungen darauf geprüft, ob sie ähnlich leicht wie das Derivat des *β-Naphtylamins* beim Erhitzen mit dem salzsauren Salz der Amine in Abkömmlinge des *Dihydroakridins* übergehen. Zwischen den Aldehydverbindungen des *β-Naphtylamins* und denen aus *Aminen* der *Benzolreihe* bestehen erhebliche Unterschiede bezüglich der Leichtigkeit, mit der diese Umwandlung erfolgt. Im ersten Fall tritt sie schon beim Kochen in alkoholischer Lösung ein[1]); im letzten dagegen benötigt man Temperaturen von etwa 200°[2]), und in alkoholischer Lösung geht die Reaktion nicht über die Bildung von Diamino-triphenylmethanderivaten hinaus.[3])

Schon in der ersten Mitteilung konnte ich auf Grund der bis dahin gesammelten Ergebnisse meiner Untersuchungen auf die weitgehende Übereinstimmung des *Benzo-triazols* mit dem Naphtalin aufmerksam machen. Die nunmehr in der angedeuteten Richtung weiter geführte Prüfung hat dieser Erkenntnis eine noch breitere und festere Grundlage verschafft. Die Ähnlichkeit kann kaum eine größere sein; in all den oben erwähnten verschiedenartigen Reaktionen war der Verlauf der gleiche wie in der Naphtalinreihe. Das gilt sowohl für das Azimidobenzol, als auch für das Pseudoazimidobenzol. Wenn nicht einige im Gang befindliche Untersuchungen an dem bisher gewonnenen

---

[1]) O. Haase, B. **36**, 591 (1903).
[2]) F. Ullmann, B. **36**, 1017 (1903).
[3]) Nach Versuchen von W. Buchler.

Digitized by Google

Bilde etwas ändern, was nicht der Fall zu sein scheint[1]), so wird man aus dem Befund, daß diese drei Reihen von Bicyclen sachlich eng zusammen gehören, manchen Nutzen ziehen können.

Es ist anzunehmen, daß die Zahl der naphtoiden Bicyclen sich noch vermehrt; groß ist sie aber bestimmt nicht. In der Reihe des *Benzo-thiodiazols* (Phenylendiazosulfides) findet man vielerlei Gemeinsames mit dem Naphtalin. Die Studien hierüber sind aber noch nicht soweit fortgeschritten, daß man einen sicheren Schluß ziehen könnte.

Rein benzoiden Charakter, ohne jede Einschränkung, haben die Bicyclen mit einem hydrierten Kern. Für das *Tetralin* hat das schon frühzeitig Bamberger festgestellt und die Ergebnisse der zahlreichen neueren Arbeiten über diesen Stoff bestätigen das; Anklänge an die Besonderheiten des Naphtalins sind nicht vorhanden. Für das Cumaran z. B. gilt gleiches.

Weniger einfach liegen die Dinge in den Reihen des *Benzimidazols*, des *Benzothiazols* und des *Benzoisothiazols*. Trotzdem in diesen Fällen der Heterocyclus vollkommen dehydriert ist, deuten weitaus die meisten Ergebnisse der vergleichenden Versuche auf *benzoiden* Charakter hin. Aber einzelne wenige der die Naphtalinverbindungen auszeichnenden Eigenschaften findet man mehr oder weniger deutlich auch bei ihnen; sie ähneln hierin dem Indazol[2]), nur daß bei diesem umgekehrt der *naphtoide* Charakter stärker hervortritt als der benzoide.

Schon an diesen wenigen Beispielen erkennt man, daß es sich nicht voraussehen läßt, in welchem Falle ein Bicyclus naphtoid ist. Der Dehydrierungsgrad allein ist bestimmt nicht maßgebend dafür, denn auch völlig dehydrierte Bicyclen besitzen häufig benzoiden Charakter. Sehr nahe

---

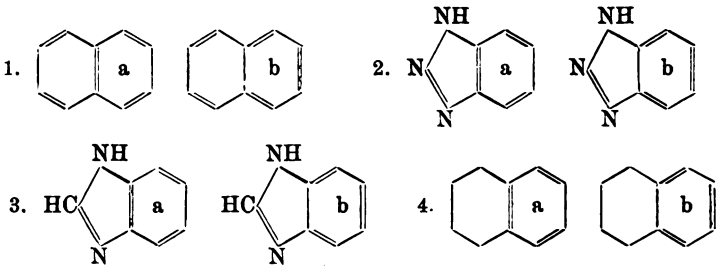
[1]) Auch bei der *Hydrierung* gleichen die *Benzo-triazole* dem *Naphtalin*. Sowohl das *Azimidobenzol* als das *N-Phenyl-pseudoazimidobenzol* geben Tetrahydride (Schmelzp. 81° bzw. 95°), das zuletzt genannte ganz besonders leicht.

[2]) Fries u. Roth, A. **404**, 81 (1914). — F. Fieser, Am. Soc. 48, 1097 (1926).

Digitized by Google

liegt die Annahme, der mehr oder weniger ausgeprägte aromatische Charakter des mit dem Benzolkern anellierten Ringsystems sei ausschlaggebend. Aber auch das kann nicht der Fall sein. Untersuchungen in der Thionaphtenreihe, wenn sie auch über wenige vergleichende Versuche noch nicht hinausgekommen sind[1]), lassen doch schon soviel erkennen, daß von einem streng naphtoiden Charakter des *Thionaphtens* keine Rede sein kann; es scheint im Gegenteil nach den bisherigen Befunden sich im wesentlichen benzoid zu verhalten.

Die Frage, ob *benzoid* oder *naphtoid*, fällt meines Erachtens mit der zusammen, ob jeweils von den zwei durch die untenstehenden Formeln versinnbildlichten möglichen Zuständen nur der eine in Erscheinung tritt, so wie es beim Naphtalin ist, oder ob sie es beide tun.



Da in den mit dem Buchstaben b bezeichneten Symbolen die heterocyclischen Ringsysteme sich als Dihydroderivate der in den Symbolen a vorliegenden zu erkennen geben, so wird die Antwort auf die letzte Frage davon abhängen, ob solche Dihydroderivate bestehen bleiben können, wenn ihnen die Möglichkeit gegeben ist, sich durch Bindungsverschiebung in das dehydrierte System umzuwandeln. Wir wissen von den Benzoldihydriden und ihren Abkömmlingen, wie ungemein groß bei ihnen die Neigung ist, in echte Benzolverbindungen überzugehen; wo dieser Übergang durch eine Umlagerung oder Bindungsverschie-

[1]) Herr Hemmecke ist mit der Untersuchung des *Thionaphtens*, des *Oxy-5-thionaphtens* (Schmelzp. 103°) und des *Amino-5-thionaphtens* (Schmelzp. 74°) beschäftigt.

Digitized by Google

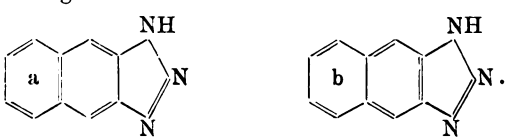
bung erfolgen kann, tritt er sicher ein. Der Naphtalinkern wird darum nur unter einem Zwange aus dem Zustand a herauszureißen sein, und damit erklären sich die meisten Besonderheiten des Naphtalins.

Nun sind im Gegensatz zu dem *Benzoldihydrid* und seinen Abkömmlingen das *Imidazol-dihydrid* und das *Thiazol-dihydrid* und ihre Abkömmlinge recht beständige Verbindungen. Sie bilden sich leicht und zeigen keinerlei Neigung, in die dehydrierten Verbindungen überzugehen. Wie die Dinge beim *C,C-Dihydro-triazol-1,2,3* liegen, läßt sich nicht sagen, da wir es selbst so wenig kennen, wie seine Derivate.[1]) Diese Tatsache allein aber deutet schon darauf hin, daß sie keine bevorzugten Gebilde sein werden. Und damit steht es im Einklang, daß *Äthylendiamin* sich wohl leicht mit organischen Säuren in *Imidazol-dihydride* überführen läßt, aber nicht mit salpetriger Säure in *Triazol-dihydrid.*

Hierdurch wird es verständlich, weshalb das *Benzotriazol* einen ausgesprochen naphtoiden Charakter hat; es wird wie das Naphtalin in dem Zustand a festgehalten. Anders das *Indazol*, *Benzimidazol*, *Benzoisothiazol* und das *Benzo-α-pyron*[2]) (*Cumarin*); bei ihnen stellen sich dem Übergang von a in b keine so schwerwiegenden Hindernisse in den Weg wie in jenen Fällen. Immerhin muß auch in diesen der Zustand a vorherrschen, nur so läßt es sich begreifen, daß bei Substitutionen von β-Oxy- und Aminoderivaten die benachbarte α-Stellung gegenüber der β-Stel-

---

[1]) Nur solche von desmotropen Formen sind bekannt. Im linearen *Naphto-triazol* könnte man ein *C,C-Dihydro-triazol* annehmen. Es ist aber fraglich, ob ihm die Formel a zukommt, und nicht vielmehr die anthracenartige b:



[2]) Auch das *Benzo-γ-pyron* zählt hierzu, darauf deuten die Angaben von G. Wittig [B. 59, 116 (1926)] über die Bildung des linearen und angularen *Benzo-di-(γ-pyrons)* bestimmt hin.

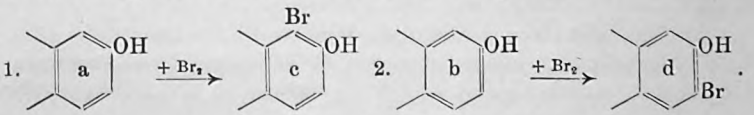
Digitized by Google

lung stark bevorzugt wird, was z. B. beim *β-Oxy-tetralin* oder *β-Oxy-cumaranon-3* nicht geschieht.

Nimmt man an, was nicht unwahrscheinlich ist, daß zwischen den beiden möglichen Formen a und b der Bicyclen sich Gleichgewichtszustände ausbilden, so wird man naphtoiden Charakter zu erwarten haben, wenn die Konzentration von b verschwindend klein ist. Dies muß bei Bicyclen der Fall sein, die sich aus dehydrierten Ringsystemen aufbauen, deren Dihydridabkömmlinge eine so ausgesprochen große Neigung besitzen, in die völlig dehydrierten Gebilde überzugehen, daß der Zustand b für den Bicyclus nur unter einem besonderen Zwang bestehen kann. Bei den rein benzoiden Bicyclen, wie sie im *Tetralin* oder *Benzocumaran* vorliegen, wird die Gleichgewichtskonstante sich der Eins nähern.

Die anderen Fälle (Benzimidazol, Benzo-thiazol, Indazol) liegen zwischen diesen Extremen. Ob im Gleichgewichtszustand a oder b bevorzugt ist, wird wieder davon abhängen, wie stark bei dem im Falle b vorliegenden heterocyclischen, dihydrierten Seitenring die Neigung ist, in das Dehydrogebilde überzugehen, das im Falle a mit dem Benzolkern anelliert ist.

Zu welchen Folgerungen diese Überlegungen führen, möge an einem Beispiel, der Einwirkung von Brom auf β-Oxyderivate von Bicyclen, erörtert werden. Je nachdem Form a oder b in Reaktion tritt, wird der Verlauf der Bromierung dem Schema 1 oder 2 entsprechen:

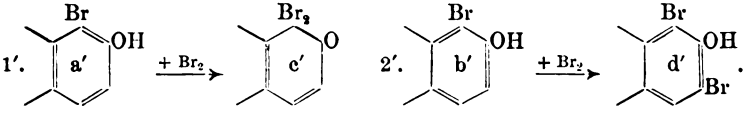


Da man nun annehmen kann, daß die Geschwindigkeit der Addition von Br_2 an —C(OH):CH— in den Fällen a und b von gleicher Größenordnung ist, so wird das Ergebnis der Reaktion einzig von der Lage des Gleichgewichts a $\rightleftharpoons$ b abhängen. Nur wenn die Unterschiede in den Konzentrationen von a und b nicht sehr groß sind (Tetralin), werden beide Bromverbindungen erhalten, sonst

Digitized by Google

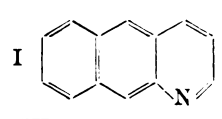
praktisch nur eine (meist c:Naphtalin, Chinolin, Benzotriazol, Benzimidazol, Indazol).

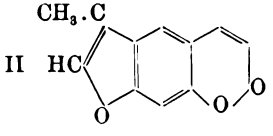
Anders gestalten sich die Dinge, wenn ein *α-Brom-β-oxy-derivat* der Bromierung unterworfen wird:



Die Anlagerung von Brom an —CBr:C(OH)— wird mit kleinerer Geschwindigkeit verlaufen als die an —CH:C(OH)—. Auch bei kleiner Konzentration von b' wird sich darum die Reaktion hauptsächlich im Sinne des Schemas 2' abspielen (Benzimidazol, Benzothiazol, Indazol) und nur wenn b' verschwindend klein ist, tritt Reaktion 2' praktisch nicht mehr in Erscheinung (Naphtalin, Benzotriazol, Phenylendiazosulfid).

Durch ähnliche Überlegungen, wie sie an diesem besonderen Beispiel angestellt sind, gewinnt man nun, auf Grund der oben entwickelten Anschauungen, Verständnis für fast alle bedeutsamen Unterschiede, die zwischen den benzoiden und naphtoiden Bicyclen beobachtet sind. Auch findet man eine Erklärung für die Störungen, denen man gelegentlich begegnet, wenn es sich darum handelt, an einen Bicyclus ein drittes Ringsystem linear zu anellieren, also z. B. für die Tatsache, daß sich nach der Skraupschen Methode kein lineares Benzochinolin (I) gewinnen läßt, daß *Methyl-3-oxy-6-(cumaryl-5)-akrylsäure* „nicht die geringste Neigung zeigt, unter Wasserabspaltung in ein Cumarin der Formel II überzugehen“ [1]), und daß sich *Methyl-3-oxy-6-chloraceto-5-cumaron* nicht in der gewöhnlichen Weise in die Cumaranonverbindung III überführen läßt.[2])

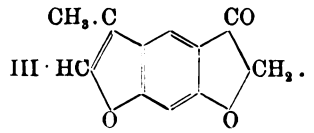




[1]) P. Karrer, A. Glattfelder u. F. Widmer, Helv. Ch. A. III, 544 (1920).

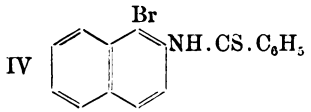
[2]) P. Karrer, A. Rüdlinger, A. Glattfelder u. L. Waitz, Helv. Ch. A. IV, 718 (1921).

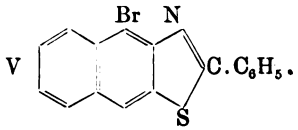
Digitized by Google



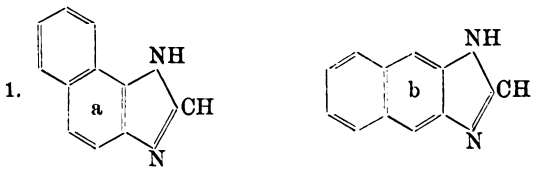
Wie ein Blick auf die Formelbilder zeigt, sind in allen Fällen die über der β,β-Stellung angegliederten Ringgebilde von den normalerweise bei diesen Reaktionen entstehenden verschieden; sie sind als ihre *Dihydrid*abkömmlinge aufzufassen; darum das Versagen der sonst glatt verlaufenden Ringschlüsse.

Behinderungen dieser Art treten in analogen Fällen nicht immer in ohne weiteres erkennbarer Weise ein. So zeigt z. B. das *Diamino-2,3-naphtalin* die bekannten Orthokondensationen. Und wenn sich bei dem Übergang von *Thiobenz-[naphtyl-2-amid]* in *Naphtothiazol*, wie bei der Chinolinbildung, auch nur die angulare Verbindung bildet, so läßt sich doch das *Thiobenz-[brom-1-naphtyl-2-amid]* (IV) wie ich mit W. Buchler fand[1]), glatt in das lineare *Brom-4-phenyl-2-naphtothiazol* (V) umwandeln.



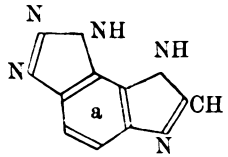


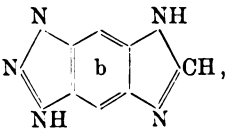
Vergleichende Untersuchungen angularer und linearer Tricyclen, mit denen begonnen worden ist, dürften, den bisherigen Ergebnissen nach, von Bedeutung für die Aufklärung mancher der hier behandelten Fragen werden. Betrachtet man die folgenden Formelbilder von zwei beliebig herausgegriffenen Beispielen:



[1]) Vgl. die Mitteilung von Fries u. Buchler.

Digitized by Google

2. 



so sieht man, daß einer der seitlichen Ringe in den linearen Verbindungen von anderer Art ist, als in den angularen. Diese Verschiedenheit muß in der Leichtigkeit der Bildung und im chemischen Verhalten zum Ausdruck kommen, und sie tut es auch.

In den folgenden Mitteilungen wird über die Ergebnisse der Untersuchungen in einzelnen Reihen von Bicyclen Bericht erstattet. Es sind im Laufe dieser Untersuchungen gelegentlich Fragen aufgetaucht und bearbeitet worden, die mit der eigentlichen Aufgabe nur noch in losem Zusammenhang stehen, die sich aber in den Rahmen der Einzelmitteilungen gut einpassen und darum auch nicht herausgerissen wurden.

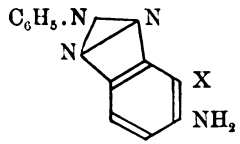
I. Untersuchungen in der Reihe des Benzotriazols;

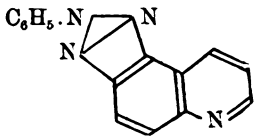
von *K. Fries*, *E. Sudhoff* und *A. Brettschneider*.

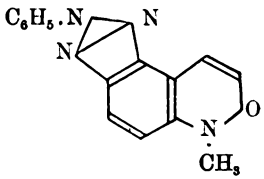
Die in der ersten Mitteilung niedergelegten Ergebnisse der früheren Untersuchungen in der Reihe des *Azimidobenzols* sowohl als auch in der des *Pseudo-azimidobenzols* deuten ausnahmslos darauf hin, daß im *Benzotriazol* ein naphtoider Bicyclus vorliegt. In dieser Erkenntnis wird man durch die Befunde der inzwischen weiter geführten Untersuchungen nur bestärkt. Die Chemie des *Naphtalins* und die des *Benzotriazols* gleichen sich in auffälligster Weise.

Zunächst berichten wir über die neuen in der Reihe des Pseudoazimidobenzols gesammelten Beobachtungen. Das *Phenyl-2-amino-5-pseudo-azimidobenzol* (I, X = H) läßt sich nach der Skraupschen Methode leicht in das *Triazolochinolin* (II) überführen, aus dessen Jodmethylat in bekannter Weise die Chinolonverbindung III hervorgeht.

Digitized by Google

I 

II 

III 

Versucht man die Skraupsche Chinolinsynthese an einem in der α-Stellung zur Aminogruppe substituierten Derivat, also z. B. an dem *Phenyl-2-chlor-4-amino-5-pseudo-azimidobenzol* (I, X = Cl), so versagt sie, wie im analogen Falle in der Naphtalinreihe.

Das *β-Amino-(phenyl-pseudo-azimidobenzol)* (I, X = H) kuppelt mit Diazoniumverbindungen unmittelbar zu Azofarbstoffen. Nur wenn die α-Stellung besetzt ist, erhält man eine Diazoaminoverbindung[1]), die aber nicht in eine Amino-azoverbindung umzulagern ist. Wiederum findet man also die gleichen Verhältnisse wie beim Naphtalin.

Bei der Nitrierung der Aminoverbindung (I, X = H) wird von den beiden freien Orthostellungen nur die α-ständige besetzt, man erhält das *Phenyl-2-nitro-4-amino-5-pseudo-azimidobenzol* (I, X = NO_2). Die Eigenschaften seines Reduktionsproduktes sind beweisend für die 4-Stellung der Nitrogruppe. Es liegt ein Orthodiamin vor, und da es verschieden ist von dem bekannten *Diamino-5,6-pseudo-azimidobenzol*, so kann es nur das Diamino-4,5-derivat (I, X = NN_2) sein.

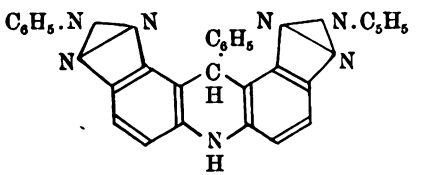
Auffällig ist es, wie leicht sich das Benzylidenderivat des Amins (IV) in eine Acridinverbindung überführen läßt, viel leichter noch als das des *β-Naphtylamins*. Kurzes Erhitzen mit Eisessig genügt zur völligen Umwandlung in das *Di-triazoloacridin-dihydrid* (V).

---

[1]) M. P. Schmidt u. A. Hagenböcker, B. 54, 2191, 2202 (1921).

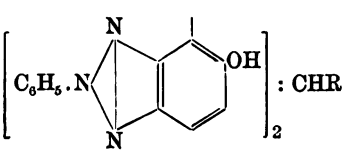
Digitized by Google

IV

V 

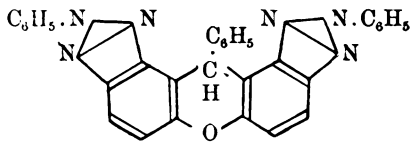
Auch durch sein Verhalten bei der Nitrierung und Halogenierung wird das *N-Phenyl-pseudo-azimidobenzol* an die Seite des Naphtalins gestellt. Bei ihm werden im anellierten Benzolkern die *α-Stellungen* besetzt[1]), während z. B. bei dem *Benzimidazol* und dem *Benzo-thiazol* die Substituenten in die *β-Stellung* treten.

Wir haben auch Versuche darüber angestellt, ob die aus *Phenyl-2-oxy-5-pseudo-azimidobenzol* und Aldehyden in normaler Weise sich bildenden Kondensationsprodukte von der Formel VI ebenso stark zur Xanthenbildung neigen wie die analogen Verbindungen der Naphtalinreihe. Im Hinblick auf die vorher erwähnte, so überraschend leicht stattfindende Acridinbildung sollte man das erwarten. Nach den bisherigen Befunden scheint es aber nicht der Fall zu sein. Wohl läßt sich das *Di-(phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol)-4,4'-phenyl-methan* (VI, R = C_6H_5) mittels Phosphoroxychlorids in das *Di-(phenyl-2'-pseudoazimidobenzolo)-1,2,7,8-phenyl-9-xanthen* (VII) überführen. Bei dem mit Formaldehyd entstehenden einfachen Kondensationsprodukt (VI, R = H) wollte uns die Umwandlung in ein Xanthenderivat bisher aber nicht gelingen.

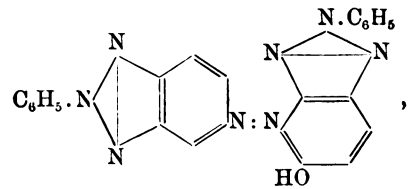
VI 

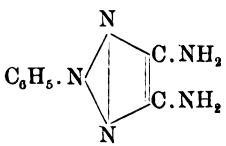
[1]) Genaueres darüber wird mit Herrn Franke später berichtet.

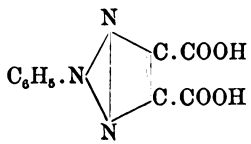
Digitized by Google

VII 

Bei der Darstellung des *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzols* aus der entsprechenden Aminoverbindung (I, X = H) nach Fries und Roth[1]) machten wir eine interessante Beobachtung. Wählt man bei der Verkochung des reinen Diazoniumsulfats die Verdünnung der Schwefelsäure größer als sie dort angegeben ist, so erhält man statt der Oxyverbindung einen *Oxy-azofarbstoff* (VIII), der identisch ist mit dem, den man durch Kupplung des Diazoniumsulfates aus *Phenyl-2-amino-5-pseudo-azimidobenzol* mit *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* in alkalischer Lösung erhält. Wir haben uns überzeugt, daß, wie es auch von vornherein zu erwarten ist, die Kupplung des Diazoniumsalzes mit der fertigen Oxyverbindung in der stark sauren Lösung nicht erfolgt[2]); die Bildung des Azofarbstoffes unter den angegebenen Bedingungen ist darum vorerst rätselhaft.

VIII 

IX 

X 

Nachdem die früheren Untersuchungen in der Reihe des *N-Phenyl-pseudo-azimidobenzols* sowohl als auch die

[1]) A. 389, 324 (1912).

[2]) In der Reihe des Indazols (vgl. die Mitteilung von Fries und Tampke) wurde ein ähnlicher Fall beobachtet.

Über Kupplung von Phenolen mit Diazoniumsalzen in stark saurer Lösung ist uns nur ein Beispiel bekannt, E. Mißlin, Helv. Ch. A. 3, 636 (1920).

Digitized by Google

neueren dargetan haben, daß seine Chemie sich mit der des Naphtalins deckt, hat das *Phenyl-2-triazol-1,2,3* selbst aus verschiedenen Überlegungen heraus unser Interesse gewonnen.

So scheint uns eine Beobachtung von Thiele[1]), nach der sich aus *Diamino-4,5-phenyl-2-triazol-1,2,3* (IX) kein Benzimidazolderivat und nur unter besonderen Bedingungen ein Azimid bildet, in einem gewissen Gegensatz zu der Mitteilung von v. Pechmann[2]) zu stehen, welche besagt, daß die *Phenyl-2-triazol-1,2,3-dicarbonsäure-4,5* (X) so leicht wie die Phtalsäure ein Anhydrid liefern soll. Wir haben zunächst die Angabe von v. Pechmann nachgeprüft und gefunden, daß sie nicht zutrifft. Die Dicarbonsäure spaltet in Wahrheit beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und es hinterbleibt die Monocarbonsäure (XI).[3]) Auch alle Versuche mit Hilfe chemischer Agenzien die Anhydridbildung zu erzwingen, sind gescheitert.[4]) In Einklang mit diesem auffälligen Ergebnis steht die Beobachtung, daß es auch nicht gelang, das dem Anhydrid entsprechende Imid oder eines seiner Derivate herzustellen. Der Ester der Dicarbonsäure und ihr Dichlorid bilden mit Ammoniak das Diamid, mit Anilin das Dianilid, mit Hydrazin das Dihydrazid.

Der zweifellos auffällige Befund, daß die o-Dicarbonsäure nicht wie die Phtalsäure zur Anhydridbildung zu bewegen ist, findet eine weitere Bestätigung in der Tatsache, daß auch die *Tricarbonsäure* des *Phenyl-2-triazols-1,2,3* (XII) beim Erhitzen nicht in ein Anhydrid übergeht, sondern unter Kohlendioxydabspaltung in eine *Monocarbonsäure*, die von der oben erwähnten, zuerst von v. Pechmann beschriebenen verschieden ist, der also die Formel

---

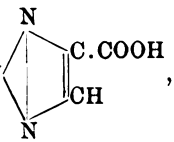
[1]) A. **295**, 129 (1897). [2]) A. **262**, 311 (1896).

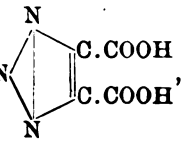
[3]) v. Pechmann, B. **21**, 2761 (1888); A. **262**, 285 (1891).

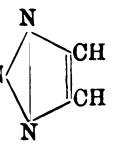
[4]) Da vor kurzem A. Beretta [G. **55**, 790 (1925)] ebenfalls die Dicarbonsäure durch Erhitzen in ihr Anhydrid übergeführt haben will und dieses genau beschreibt, so haben wir unsere schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen durch Herrn Dr. Saftien nachprüfen lassen. Sie haben sich als richtig erwiesen. A. Beretta ist wie v. Pechmann ein Irrtum unterlaufen.

Digitized by Google

XIII zukommt. Es ist sehr auffällig, daß aus den *beiden* in 4- und 5-Stellung befindlichen Carboxylgruppen der Tricarbonsäure leicht Kohlendioxyd herausgespalten wird, während die *4,5-Dicarbonsäure* nur *ein* CO_2 rasch verliert; das zweite wird sehr langsam hergegeben.

XI 

XII 

XIII 

Wir haben auch bei der Tricarbonsäure nochmals den Versuch gemacht, über ihr Trichlorid oder den Triester durch Umsetzung mit Ammoniak oder Anilin ein cyclisches Imidderivat zu erhalten. Er gelang ebensowenig wie bei der Dicarbonsäure.

Aus dem Diazid der Dicarbonsäure X wurde über das Diurethan hinweg nach der Curtiusschen Methode, das bereits von Thiele[1]) auf anderem Wege dargestellte *Phenyl-2-diamino-4,5-(triazol-1,2,3)* (IX) gewonnen.

Die Prüfung des Diamins auf seine Neigung, Orthokondensationen einzugehen, ist noch nicht abgeschlossen. Wir können vorerst nur die Angaben von Thiele bestätigen, daß eine Imidazolringbildung, wenn sie überhaupt erfolgt, bestimmt nicht annähernd so leicht eintritt, wie bei dem o-Phenylendiamin.

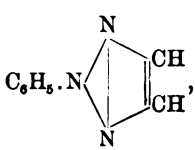
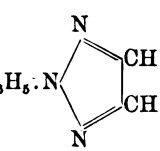
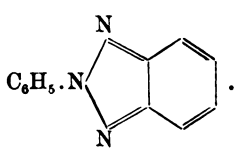
Wir haben versucht, auch die der Dicarbonsäure X isomere *Phenyl-1-(triazol-1,2,3)-dicarbonsäure-4,5* zu dem *Phenyl-1-diamido-4,5-triazol-1,2,3* nach der Curtiusschen Methode abzubauen. Die Umwandlung des Dihydrazides der Säure in das Diazid machte aber merkwürdigerweise Schwierigkeiten, die bisher nicht überwunden wurden. Zur

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Bildung eines inneren Anhydrides scheint auch diese 4,5-Dicarbonsäure keine Neigung zu besitzen.

Nach diesen Beobachtungen an der *4,5-Dicarbonsäure* und dem *4,5-Diamin* des *Phenyl-2-triazols-1,2,3* ist die 4,5-Stellung einer Orthostellung im Benzol nicht gleichwertig. Die Substituenten müssen räumlich anders gerichtet sein. Damit gewinnt die alte Frage erneut Interesse, welche von den für das *Phenyl-2-triazol-1,2,3* zur Wahl stehenden Formeln a und b die richtige, oder, wenn es desmotrop-isomere Formen sind, welche die bevorzugte ist.[1]) Für das *Benzo-4,5-derivat*, das *N-Phenyl-pseudoazimidobenzol*, ist diese Frage unseres Erachtens zugunsten der Formel a entschieden, denn das gesamte Verhalten des *Phenyl-pseudoazimidobenzols* und seiner Derivate — vor allem ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel[2]) wie Zinnchlorür oder Natriumhyposulfit — schließt Formel c, nach der ein *Derivat des o-Chinon-diimins* vorläge, völlig aus.

a  b  c 

Wenn in der Literatur für die sogenannten Osotriazolverbindungen im allgemeinen nur Formel b berücksichtigt wird, so ist das unbegründet.

Die zu den obigen Versuchen nötige *Phenyl-2-triazol-1,2,3-dicarbonsäure-4,5* wurde durch Oxydation des *Amino-5-(N-phenyl-pseudoazimidobenzols)* (I, X = H) mit Kaliumpermanganat gewonnen.[3]) Die entsprechende p-Tolylverbindung, auf die gleiche Weise oxydiert, liefert die Tricarbonsäure XII.

---

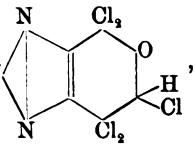
[1]) Herr Dipl.-Ing. Franke ist im hiesigen Institut mit der Bearbeitung dieser Frage beschäftigt.

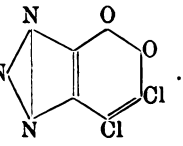
[2]) Auffällig leicht erfolgt die katalytische Hydrierung. Sie verläuft aber so, wie man es von einem Benzoderivat des Triazols a erwarten muß. Vgl. den allgemeinen Teil, Anm. 1, S. 125.

[3]) Inzwischen ist die gleiche Methode auch von A. Beretta benutzt. G. 55, 788 (1925).

Digitized by Google

In der Hoffnung, die Oxydation zu den Carbonsäuren leichter bewerkstelligen zu können, haben wir statt der Aminoverbindungen die aus ihnen nach Zincke[1]) erhältlichen Ketochloride von der Formel XIV — oder die aus deren Reduktionsprodukten mit Salpetersäure leicht entstehenden o-Chinonverbindungen von der Formel XV — der Oxydation unterworfen.

XIV  ,

XV  .

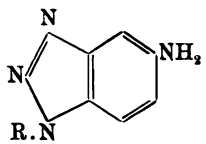
Es zeigte sich aber, daß ein Vorteil dadurch nicht erzielt wird.

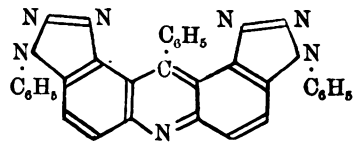
Bewirkt man die Oxydation des aus *Amino-5-(N-phenyl-pseudobenzol)* (I, X = H) entstehenden Ketochlorides XIV (R = C_6H_5) durch Salpetersäure, so entsteht zunächst ein Nitrierungsprodukt (XIV, R = C_6H_4.(p)NO_2). Dieses — oder besser die aus ihm leicht zu gewinnende o-Chinonverbindung (XV, R = C_6H_4.(p)NO_2) — geht erst bei langdauernder Einwirkung der Säure in *(p-Nitro-phenyl)-2-(triazol-1,2,3)-carbonsäure-4,5* über. Wie wir später fanden, läßt die nitrierte Säure sich einfacher unmittelbar aus der Aminoverbindung I mittels Salpetersäure gewinnen. Versuche, sie zur Bildung eines inneren Anhydrids zu bewegen, waren ebenso erfolglos, wie in den oben beschriebenen analogen Fällen.

In der Reihe des *Azimidobenzols* haben wir das β-Amidoderivat des *Phenyl-1-* und des *Methyl-1-benzotriazols-1,2,3* (XVI) auf seine Ähnlichkeit mit dem *β-Naphtylamin* geprüft und fanden, daß sie sehr groß ist. So kuppelt *Phenyl-1-amino-5-azimidobenzol* (XVI, R = C_6H_5) mit Phenyldiazoniumchlorid in saurer Lösung unmittelbar in α-(4)Stellung zu einem Azofarbstoff und die Benzylidenverbindung geht ebenso leicht wie die des *β-Naphtylamins* in eine Acridinverbindung (XVII) über.

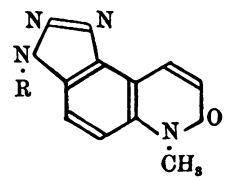
[1]) A. 370, 297 (1909).

Digitized by Google

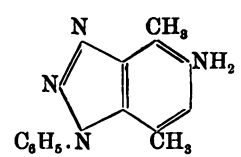
XVI 

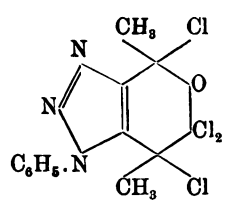
XVII 

Während die Aminoverbindung XVI selbst sich nach der Skraupschen Methode ohne Schwierigkeit in ein Derivat des Chinolins verwandeln läßt, versagt die Methode, sobald die α-Stellung neben der Aminogruppe durch Chlor besetzt ist. Daß das im ersten Fall entstehende Reaktionsprodukt wirklich eine Chinolinverbindung ist, ließ sich durch die Umwandlung seines Jodmethylats in die Chinolonverbindung XVIII beweisen.

XVIII 

Auch das *Phenyl-1-amino-5-dimethyl-4,7-azimidobenzol* wurde der Skraupschen Chinolinsynthese und der Einwirkung von *Phenyl-diazoniumchlorid* unterworfen. Die Reaktionen verlaufen so, wie es sich jetzt voraussagen läßt: Chinolinbildung tritt nicht ein und es entsteht kein Aminoazofarbstoff, sondern eine *Diazo-aminoverbindung*, die sich aber, trotzdem eine Orthostellung frei ist, nicht zur Aminoazoverbindung umlagern läßt.

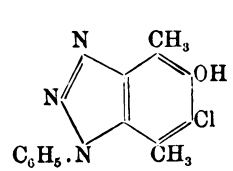
XIX 

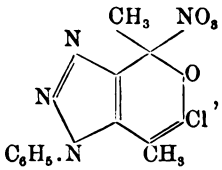
XX 

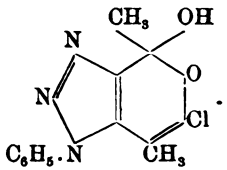
Das aus dem Aminoderivat XIX über das Ketochlorid XX leicht zugängige *Phenyl-1-oxo-5-chlor-6-dimethyl-4,7-azimidobenzol* (XXI) wurde noch auf sein Verhalten gegen Salpetersäure geprüft. Während die Halogenderivate des *Oxy-5-azimidobenzols*, die das Halogen in der anderen Ortho-

Digitized by Google

stellung zum Hydroxyl (der 4-Stellung) enthalten, hierbei unter Verdrängung des Halogens in Orthochinonverbindungen übergehen, tritt hier in der 5,6-Stellung keine Chinonbildung ein. Es entsteht vielmehr das Chinitrol XXII, aus dem das Chinol XXIII hervorgeht.

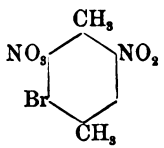

XXI

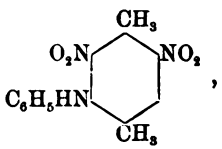

XXII

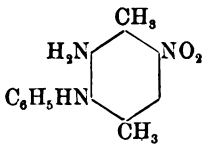

XXIII

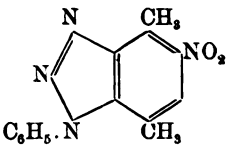
Diese Ergebnisse bestätigen die früher in einem analogen Falle[1]) gemachten Beobachtungen und beweisen erneut, daß die β,β-Stellung im *Azimidobenzol* die gleichen Besonderheiten zeigt wie im *Naphtalin*.

Der Weg, auf dem man zu dem Ausgangsmaterial für die zuletzt geschilderten Versuche, dem *Amino-5-dimethyl-4,7-azimidobenzol* (XIX), gelangt, ist aus dem folgenden Schema zu ersehen:

XXIV 

XXV 

XXVI 

XXVII 

Es ist sehr auffällig, wie außerordentlich schwer in dem *Dinitro-brom-xylol* (XXIV) das Halogen gegen den Anilinrest ausgetauscht wird. In alkoholischer Lösung gelingt die Umsetzung überhaupt nicht, während die zwischen *Dinitro-2,4-brombenzol* und *Anilin* sich unter diesen Umständen rasch und glatt vollzieht. Versuche, die Dinitrobromverbindung mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen,

[1]) Fries u. Noll, A. 389, 370 (1912).

Digitized by Google

sind unter keinen Umständen geglückt. Dies alles steht mit früheren Beobachtungen des einen von uns[1]) in Einklang. Auch die Tatsache, daß bei längerem Erhitzen des *Dinitro-brom-xylols* mit alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer das Halogen nicht gegen die Aminogruppe sondern gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, deckt sich mit früheren Feststellungen über die auffällig leichte Ersetzbarkeit des Halogens gegen Wasserstoff. Man ist von vornherein geneigt, diesen überraschend großen Einfluß, den der Eintritt von Methylgruppen in das *Dinitro-2,4-brombenzol* auf die Austauschbarkeit des Bromatoms ausübt, mit räumlichen Verhältnissen in Verbindung zu bringen. Das scheint aber nach Beobachtungen von H. Lindemann, der systematische Untersuchungen über Fragen der vorliegenden Art unternommen hat[2]), nicht der Fall zu sein.

Beschreibung der Versuche.

1. Umwandlungen des Amino-5- und des Oxy-5-(phenyl-2-pseudoazimidobenzols).

(Phenyl-2-pseudoazimidobenzol-5)-azo-(phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol-4) (VIII).

Setzt man zu einer Lösung des Diazoniumsulfats des *Phenyl-2-amino-5-pseudoazimidobenzols*[3]) in 6 Vol.-Teilen konz. Schwefelsäure 4 Teile Eis und erhitzt zum schwachen Sieden, so entsteht das *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* nur in kleiner Menge. Das Hauptprodukt der Reaktion ist ein Azofarbstoff, der sich beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung in amorpher Form ausscheidet; abfiltriert und getrocknet bildet er ein braun-rotes Pulver. In Alkohol fast unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich. Toluol und Xylol lösen leicht in der Wärme. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert der Farbstoff in kleinen roten Nadeln vom Schmelzp. 258°. Natronlauge wirkt nicht lösend.

[1]) A. **389**, 368 (1912).
[2]) Mündliche Mitteilung.
[3]) A. **389**, 324 (1912).

Digitized by Google

0,1550 g Subst.: 0,3817 g CO_2, 0,0547 g H_2O. — 0,0896 g Subst.: 19,5 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{24}H_{16}ON_8$	Ber. C 66,64	H 3,73	N 25,92
	Gef. „ 67,18	„ 3,95	„ 24,97.

Der Beweis, daß wirklich ein Azofarbstoff von der angegebenen Konstitution vorliegt, wurde durch eine Synthese erbracht.

3 g des nach Fries und Roth[1]) aus *Phenyl-2-amino-5-pseudoazimidobenzol* hergestellten Diazoniumsulfats werden in 350 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und zu einer Lösung von 2 g *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* in 180 ccm 15-proc. Natronlauge langsam zufließen lassen. Der hierbei sich ausscheidende Farbstoff ist identisch mit dem oben beschriebenen. Schmelzp. und Mischschmelzp. 258°.

Di-(phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol)-4,4'-methan (VI, R = H).

Die Lösung von 1 Teil *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* wird in 2n-Natronlauge nach Zugabe von 10 Teilen Formaldehyd verschlossen einige Tage stehen gelassen. Aus dem sich ausscheidenden Natriumsalz erhält man durch Ansäuern das rohe Kondensationsprodukt. Dieses wird in der Weise gereinigt, daß es mit viel Wasser und wenig Natronlauge einige Minuten gekocht, heiß abfiltriert und mit Essigsäure wieder ausgefällt wird. Krystallisiert aus Eisessig in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, Schmelzp. 263°. In Alkohol und Benzin sehr schwer löslich, mäßig in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Ausbeute 90 Proc. d. Th.

Auch mit Natriumacetat in alkoholisch-wäßriger Lösung verläuft die Kondensation glatt.

0,0864 g Subst.: 0,2182 g CO_2, 0,0333 g H_2O. — 0,1078 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{25}H_{18}O_2N_6$	Ber. C 69,10	H 4,18	N 19,35
	Gef. „ 68,90	„ 4,31	„ 19,52.

Das Natriumsalz ist in Natronlauge schwer löslich. Versuche, die Dioxyverbindung durch Chlorwasserstoff, konz. Schwefelsäure, Zinnchlorid oder Phosphor-oxychlorid zur Xanthenbildung zu zwingen, waren ohne Erfolg.

Acetylverbindung. Feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 229°.

0,0921 g Subst.: 13,4 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_6$ Ber. N 16,22 Gef. N 16,56.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Di-(phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol)-4,4'-phenylmethan (VI, R = C_6H_5).

In die alkoholische Lösung von 2 Teilen *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* und 1 Teil *Benzaldehyd* leitet man trockene, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein und stellt die Lösung verschlossen hin. Der größte Teil des Reaktionsproduktes hat sich nach 2—3 Tagen ausgeschieden, den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge. Gereinigt wird das Kondensationsprodukt durch Auskochen mit Alkohol, sowie durch Umlösen aus viel Eisessig, Nadeln, Schmelzp. 263°.

Konz. Schwefelsäure löst mit hellbrauner Farbe, Natronlauge erst unter Alkoholzusatz und beim Erwärmen. In Benzol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzin und Alkohol wenig.

0,0962 g Subst.: 0,2563 g CO_2, 0,0411 g H_2O. — 0,0839 g Subst.: 11,8 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{31}H_{22}O_2N_6$	Ber. C 72,77	H 4,53	N 16,44
	Gef. „ 72,68	„ 4,78	„ 16,90.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Eisessig in weißen Nädelchen. Schmelzp. 195°.

0,0952 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{35}H_{26}O_4N_6$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,21.

Phenyl-9-di-(phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5':1.2,7.8-xanthen (VII).

Eine Lösung von 1 Teil *Di-(phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol-4,4'-phenyl-methan* und 1 Teil Phosphoroxychlorid in Toluol erhitzt man am Rückflußkühler solange im Ölbade auf 100°, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Eingießen der Lösung in Alkohol scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Feine, farblose Nadeln, Schmelzp. 277°. Ausbeute 80 Proc. d. Th. In Alkali unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe; die Lösung zeigt keine Fluorescenz. In Äther und Alkohol sehr schwer löslich, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Xylol.

0,1050 g Subst.: 0,2902 g CO_2, 0,0395 g H_2O.

$C_{31}H_{20}ON_6$	Ber. C 75,56	H 4,09	N 17,06
	Gef. „ 75,35	„ 4,21	„ 17,39.

Digitized by Google

Phenyl-2-nitro-4-amino-5-pseudoazimidobenzol.

Acetylverbindung. Durch Nitrierung der Acetylverbindung des *Amino-5-phenyl-2-pseudoazimid-azols* mit rauchender Salpetersäure (1,52) unter Kühlung mit Leitungswasser. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Hellgelbe Nädelchen, Schmelzp. 254°.

0,1214 g Subst.: 24,5 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_5$ Ber. N 23,57 Gef. N 23,69.

Zur Gewinnung des *freien Amins* trägt man die Acetylverbindung in reine konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Umrühren ein und wärmt auf dem Wasserbade leicht an, bis vollständige Lösung eintritt. Durch Eingießen in Wasser fällt das *Phenyl-2-nitro-4-amino-5-pseudoazimidbenzol* in krystallisiertem Zustande aus. Gereinigt wird es durch Umlösen aus Nitrobenzol. Hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 310°. In Alkohol, Äther, Eisessig wenig löslich, sehr schwer in Benzin, mittelmäßig in Nitrobenzol. Alkali löst nicht. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit hellbrauner Farbe.

0,1063 g Subst.: 25,2 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{13}H_9O_2N_5$ Ber. N 27,45 Gef. N 27,69.

Phenyl-2-diamino-4,5-pseudoazimidobenzol.

Die Nitro-aminoverbindung wird in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird in kochendem Wasser gelöst, abfiltriert und mit konz. Salzsäure das salzsaure Salz gefällt. Dieses Umlösen wird mehrere Male wiederholt. Das so gereinigte salzsaure Salz wird durch Verreiben mit konz. Ammoniak in die freie Base verwandelt. Diese läßt sich aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol–Benzin umkrystallisieren. Blaßgelbe Nädelchen, die ihre Farbe auch bei häufigem Umkrystallisieren nicht verlieren. Schmelzp. 126°. In Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig bei Zimmertemperatur löslich; Alkohol und Benzol lösen erst beim Erwärmen. In Benzin schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit hellroter Färbung. Alkoholische Lösungen zeigen schwache Grünfluorescenz, die durch Säurezusatz verschwindet. Die Base wird an der Luft oxydiert.

Digitized by Google

0,0529 g Subst.: 14,8 ccm N (18°, 729,2 mm). — 0,0602 g Subst.: 0,1409 g CO_2, 0,0275 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N_5$	Ber. C 63,97	H 4,92	N 31,11
	Gef. „ 63,85	„ 5,12	„ 31,48.

Di-acetylverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet sie feine, farblose Nadeln, die zu Büscheln angeordnet sind. Schmelzp. 258°.

0,0920 g Subst.: 18,2 ccm N (19°, 745,7 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_5$ Ber. N 22,65 Gef. N 22,52.

Durch Erhitzen mit Benzil in alkoholischer Lösung entsteht die *Chinoxalinverbindung* $C_{26}H_{17}N_5$. Zwecks Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine Nadeln, Schmelzp. 262°, kaum merklich gelb. In konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich.

0,1404 g Subst.: 21,0 ccm N (20°, 752,4 mm). — 0,1152 g Subst.: 0,3298 g CO_2, 0,0447 g H_2O.

$C_{26}H_{17}N_5$	Ber. C 78,17	H 4,29	N 17,54
	Gef. „ 78,10	„ 4,34	„ 17,33.

(Phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5': 4,5-cumarandion.

21,1 g *Phenyl-2-oxy-5-pseudoazimidobenzol* ($^1/_{10}$ Mol) werden in der 10 fachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendiert und mit 12,7 g Oxalylchlorid versetzt. Diese Mischung wird in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung solange erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken ist (etwa $1^1/_2$ Stunden). Nach dem Erkalten gibt man 2 g Aluminiumchlorid hinzu und erhitzt abermals etwa 1 Stunde lang; das Reaktionsgemisch nimmt dabei eine grün-gelbliche Färbung an. Danach wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschen, mit verdünnter warmer Sodalösung aufgenommen, von Ungelöstem filtriert und mit Salzsäure wieder gefällt. Der gelbe Niederschlag wird mit Äther extrahiert, wobei das Cumarandionderivat in Lösung geht, und Beimengungen zurückbleiben. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Grünlichgelbe Nädelchen, die von 190° ab unter Verfärbung sintern und bei 203° schmelzen. In Aceton leicht löslich, mittelmäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.

Digitized by Google

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Ausbeute 25 Proc. d. Th.

0,1225 g Subst.: 0,2834 g CO_2, 0,0318 g H_2O. — 0,1214 g Subst.: 16,4 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{14}H_7O_3N_3$	Ber. C 63,38	H 2,66	N 15,85
	Gef. „ 63,11	„ 2,91	„ 15,70.

In Soda löst sich das Lacton zum Salz der entsprechenden Oxysäure, das auf weiteren Zusatz von Sodalösung ausfällt. Die freie Säure läßt sich nicht erhalten, es tritt beim Ansäuern sofort wieder Ringschluß ein.

In der leichten Bildung der Dionverbindung tritt wieder die Übereinstimmung mit korrespondierenden Vorgängen in der Naphtalinreihe zutage. Auch im Verhalten gleicht das hier beschriebene Dion der entsprechenden Naphtalinverbindung.

Phenyl-2-amino-5-methoxy-6-pseudoazimidobenzol.

5 g *Methoxy-chrysoidin* — dessen Gewinnung nachher beschrieben ist — werden in 250 ccm 50-proc. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 25 g Kupfersulfat in 30 ccm Wasser und 40 ccm konz. Ammoniak $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Aus der von Beimengungen abfiltrierten ammoniakalisch-alkoholischen Lösung scheidet sich beim Kälterwerden der Flüssigkeit das Pseudoazimid aus. Man reinigt es durch Umlösen aus Alkohol. Eisessig und Äther lösen bereits in der Kälte; Alkohol leicht beim Erhitzen. In den letzten beiden Lösungsmitteln zeigt der Körper deutliche Opalescenz. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte unter schwach gelblicher Färbung auf. Krystallisiert aus Alkohol in blaßgelb gefärbten Nadeln, Schmelzp. 185°, Ausbeute 50 Proc. d. Th.

0,1226 g Subst.: 0,2916 g CO_2, 0,0555 g H_2O. — 0,1073 g Subst.: 21,8 ccm N (14°, 737 mm).

$C_{13}H_{12}ON_4$	Ber. C 64,97	H 5,04	N 23,33
	Gef. „ 64,89	„ 5,11	„ 23,57.

Acetylverbindung. Derbe, farblose Prismen, Schmelzp. 146°.

Digitized by Google

Diamino-2,4-methoxy-5-azobenzol (*Methoxy-chrysoidin*).

Darstellung aus Benzol-diazoniumchlorid und *Diamino-2,4-anisol* in der für die Darstellung von Chrysoidin üblichen Weise.

Die zur Kuppelung nötige Lösung des salzsauren *Diamino-2,4-anisols*[1]) bereiteten wir durch Eintragen von Zinkstaub in die Alkohol–Salzsäurelösung des *Dinitro-2,4-anisols* unter Kühlung. Das freie *Diamino-2,4-anisol* krystallisiert aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 67°.

Der ausgesalzene Farbstoff wird durch mehrmaliges Lösen in heißem Wasser und Wiederaussalzen gereinigt. Er ist so zur Verarbeitung auf das *Amino-methoxy-pseudo-azimidobenzol* brauchbar. Will man den reinen, freien Farbstoff haben, so kocht man die wäßrige Lösung des Salzes zunächst mit Tierkohle, filtriert, macht alkalisch und krystallisiert aus absolutem Alkohol um. Tiefrote, derbe Krystalle mit Goldkäferglanz. Schmelzp. 134°.

0,0888 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{13}H_{14}ON_4$ Ber. N 23,14 Gef. N 23,44.

2. Ketochloride und Chinone aus der Reihe des Pseudo-azimidobenzols.

(p-Nitro-phenyl)-2-oxo-5-pentachlor-4,4,6,7,7-(benzo-triazol-1,2,3-tetrahydrid-4,5,6,7) (XIV, R = $C_6H_4.NO_2$(p)).

1 Teil *Phenyl-2-oxo-5-pentachlor-4,4,6,7,7-(ps-benzo-triazol-1,2,3-tetrahydrid-4,5,6,7)*[2]) trägt man in $2^1/_2$ Teile rauchende Salpetersäure (s 1,52) ein. Unter Erwärmung geht das Pentachlorketochlorid in Lösung. Nach 1 Stunde wird das sich beim Erkalten ausscheidende Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Eisessig ausgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich noch ein weiterer Teil der Nitroverbindung ab. Zur Reinigung löst man in wenig Chloroform, filtriert und gibt dasselbe Volumen Benzin hinzu. Nach einiger Zeit scheiden sich schwach gelb gefärbte, dicke Krystalle von

[1]) Vgl. auch D.R.P. 258 653 Friedl. 11, 393.

[2]) Zincke, A. 370, 297 (1909).

Digitized by Google

rhomboedrischem Habitus ab. Sie zersetzen sich bei 172°, ohne vorher zu schmelzen. In Eisessig, Alkohol und Chloroform in der Wärme leicht löslich, schwerer in Benzin und Benzol.

0,1518 g Subst.: 0,1877 g CO_2, 0,0243 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 12,4 ccm N (18°, 761,2 mm). — 0,1198 g Subst.: 0,1990 g AgCl.

$C_{12}H_5N_4O_3Cl_5$	Ber. C 33,47	H 1,71	N 13,02	Cl 41,19
	Gef. „ 33,66	„ 1,79	„ 13,07	„ 41,09.

(p-Nitro-phenyl)-2-oxy-5-trichlor-4,6,7-(benzo-triazol-1,2,3).

Zu einer Lösung des oben beschriebenen Ketochlorids in siedendem Wasser gibt man festes Natriumbisulfit im Überschuß hinzu, erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus. Es wird durch Auswaschen mit Wasser von anorganischen Beimengungen befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 221°, von 215° ab Sintern. In Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzin und Benzol. Zur Analyse trocknet man die Verbindung bei 100° im Vakuum.

0,1030 g Subst.: 12,6 ccm N (16°, 752 mm). — 0,1000 g Subst.: 0,1200 g AgCl.

$C_{12}H_5O_3N_4Cl_3$ Ber. N 13,96 Cl 29,50 Gef. N 14,27 Cl 29,69.

Mit Alkali erhält man ein rotes Natriumsalz, das in Wasser schwer löslich ist. Die alkalischen Lösungen fluorescieren stark gelbgrün.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Eisessig in gelblichen, glänzenden Schüppchen und schmilzt bei 194°.

0,1233 g Subst.: 0,1322 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4N_4Cl_3$ Ber. Cl 26,49 Gef. Cl 26,52.

(p-Nitrophenyl)-2-dichlor-6,7-(benzo-triazol-1,2,3)-chinon-4,5
(XV, R = $C_6H_4.NO_2$).

2 Teile der vorher beschriebenen Trichlor-oxyverbindung löst man in wenig warmem Eisessig, gibt nach dem Erkalten 0,25 Teile rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt schwach auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der tief-

Digitized by Google

roten Lösung scheiden sich gelbrote Krystalle ab, die zur Reinigung zweimal aus Eisessig umkrystallisiert werden. Das *o-Chinon* bildet feine gelbrote Nadeln, die bei 193° schmelzen. In Eisessig, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1163 g Subst.: 16,3 ccm N (16°, 760 mm). — 0,125 g Subst.: 0,1072 g AgCl.

$C_{12}H_4O_4N_4Cl_2$ Ber. N 16,54 Cl 20,92 Gef. N 16,55 Cl 21,08.

Soda und Alkali lösen das o-Chinon unter Zersetzung mit brauner Farbe. Konz. Schwefelsäure gibt eine tiefrote Lösung.

(p-Nitro-phenyl)-2-oxy-5-chlor-7-(benzo-triazol-1,2,3)-chinonanil-4,7.

Zu der Lösung von 1 Teil des vorher beschriebenen Chinons in Eisessig gibt man 0,6 Teile Anilin, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade und läßt langsam erkalten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Anil in schönen tiefroten Nadeln ab, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen werden. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln, Schmelzp. 236°. In Eisessig sehr leicht, in Alkohol mittelmäßig und in Benzin und Benzol sehr schwer löslich. In Alkali bei Zugabe von Alkohol langsam löslich, aber wesentlich schwerer als die analoge Verbindung aus der Naphtalinreihe.

0,1188 g Subst.: 18,10 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{18}H_{10}O_4N_5Cl$ Ber. N 17,71 Gef. N 17,93.

(p-Tolyl)-2-amino-5-(benzo-triazol-1,2,3) und Umwandlungsprodukte.

Diese Verbindung wurde schon von Willgerodt u. Klein[1]) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung dargestellt, die durch Einwirkung von Tolylhydrazin auf Dinitrochlorbenzol entsteht. Bequemer aber erhält man die Verbindung durch Oxydation des Diaminoazotoluols mit Cupriaminsulfat nach der Methode von Schmidt.[2])

(p-Tolyl)-2-oxo-5-pentachlor-4,4,6,7,7-(benzo-triazol-1,2,3)-tetrahydrid-4,5,6,7 (XIV, R = $C_6H_4.CH_3$(p)).

Darstellung aus dem vorher genannten Amin in der gleichen Weise, wie Zincke[3]) die methylfreie Verbindung gewonnen hat. Läßt

[1]) J. pr. **60**, 197 (1899). [2]) B. **54**, 2991 (1921).
[3]) a. a. O.

Digitized by Google

sich aus Eisessig oder Benzin umkrystallisieren. Oktaedrische Krystalle, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Benzin.

0,1500 g Subst.: 0,2140 g CO_2, 0,0322 g H_2O. — 0,1241 g Subst.: 11,5 ccm N (19°, 764,5 mm). — 0,1352 g Subst.: 0,2432 g AgCl.

$C_{13}H_9ON_3Cl_5$	Ber. C 38,97	H 2,02	N 10,52	Cl 44,39
	Gef. „ 38,81	„ 2,50	„ 10,74	„ 44,50.

Von der verdünnten Sodalösung wird das Ketochlorid nur langsam, von verdünnter Natronlauge in der Wärme augenblicklich unter Spaltung gelöst. Konz. Schwefelsäure wirkt in der Kälte kaum ein in der Hitze wird das Ketochlorid mit blutroter Farbe gelöst.

(p-Tolyl)-2-oxy-5-trichlor-4,6,7-(benzotriazol-1,2,3)·

wird aus dem vorher beschriebenen Ketochlorid durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessiglösung gewonnen. Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, die sich bei 180° bräunen und bei 188° schmelzen. In Eisessig und Alkohol mäßig löslich, schwer in Benzin und Benzol.

0,1308 g Subst.: 0,2301 g CO_2, 0,0351 g H_2O. — 0,1121 g Subst.: 12,10 ccm N (19°, 761 mm). — 0,1026 g Subst.: 0,1350 g AgCl.

$C_{13}H_6ON_3Cl_3$	Ber. C 47,51	H 2,45	N 12,80	Cl 32,38
	Gef. „ 47,99	„ 2,90	„ 12,64	„ 32,34.

Die Oxyverbindung bildet rote Alkalisalze, deren Lösungen gelbgrün fluorescieren. Durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht das

(p-Tolyl)-2-dichlor-6,7-(benzo-triazol-1,2,3)-chinon-4,5
(XV, R = $C_6H_4 \cdot CH_3$(p)).

Aus Eisessig umkrystallisiert bildet es feine, gelbrote Nadeln vom Schmelzp. 223°. Eisessig und Benzol lösen das Chinon ziemlich leicht, Benzin und Alkohol schwer, Alkalien lösen unter Grünfärbung und Zersetzung.

0,1402 g Subst.: 0,2598 g CO_2, 0,2582 g H_2O. — 0,1174 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 750,5 mm). — 0,1006 g Subst.: 0,0943 g AgCl.

$C_{13}H_7O_2N_3Cl_2$	Ber. C 50,66	H 2,29	N 13,64	Cl 23,02
	Gef. „ 50,55	„ 2,80	„ 13,56	„ 23,19.

(p-Tolyl)-2-oxy-5-chlor-7-(benzo-triazol-1,2,3)-chinonanil-4,7.

Aus dem Chinon mit Anilin in alkoholischer Lösung. Das Anil krystallisiert aus Alkohol in schönen roten Nadeln. Schmelzp. 236°. In Eisessig leicht löslich, in Alkohol mittelmäßig, schwer in Benzin und Benzol.

Digitized by Google

0,1207 g Subst.: 0,0476 g AgCl. — 0,1307 g Subst.: 17,40 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N_4Cl$ Ber. Cl 9,72 N 15,37 Gef. Cl 9,72 N 15,69.

Die Verbindung löst sich in Alkali nach Zugabe von etwas Alkohol mit blutroter Farbe.

(p-Tolyl)-2-dioxy-4,5-dichlor-6,7-(benzo-triazol-1,2,3)

wird aus dem Chinon durch Reduktion mit Zinnchlorür gewonnen.

Krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln, deren schwache gelbgrüne Farbe nach öfterem Umkrystallisieren nicht schwand. Schmelzp. 203°. Von 198° tritt eine Bräunung ein. Eisessig und Alkohol lösen in der Wärme leicht, schwerer Benzol. Die Alkalisalze sind rot.

0,0993 g Subst.: 11,6 ccm N (18°, 753 mm). — 0,1004 g Subst.: 0,0936 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$ Ber. N 13,55 Cl 22,87 Gef. N 13,54 Cl 23,00.

Diacetylverbindung. Wird aus Eisessig in farblosen Nadeln erhalten. Schmelzp. 197°.

0,1114 g Subst.: 0,0812 g AgCl.

$C_{17}H_{13}O_4N_3Cl_2$ Ber. Cl 18,00 Gef. Cl 18,03.

3. Benzalverbindungen von Amino-(benzo-triazolen) und ihre Umwandlung in Akridinderivate.

(Benzyliden-amino)-5-[phenyl-2-benzo-triazol-1,2,3] (IV).

1 Teil *Phenyl-2-amino-5-(benzo-triazol)* wird mit 1 Teil Benzaldehyd und 7 Teilen Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten erstarrt die dunkle Flüssigkeit zu einer festen Krystallmasse, die abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Benzylidenverbindung bildet lange, farblose Nadeln, die bei 156° schmelzen. Sie läßt sich auch aus Benzol oder Benzin umkrystallisieren. Ausbeute: 95 Proc. d. Th.

0,1582 g Subst.: 0,4425 g CO_2, 0,0758 g H_2O. — 0,1021 g Subst.: 16,6 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{19}H_{14}N_4$	Ber.	C 76,51	H 4,73	N 18,80
	Gef.	„ 76,31	„ 5,30	„ 18,9 .

Digitized by Google

Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbrote Lösung.

(Benzylidenamino)-5-[(p-tolyl)-2-benzo triazol-1,2,3] wird wie die vorher beschriebene Verbindung aus *(p-Tolyl)-2-amino-5-(benzo-triazol)* hergestellt. Krystallisiert aus Alkohol in ganz schwach grün gefärbten Nadeln, die bei 150° schmelzen.

0,0906 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{20}H_{16}N_4$ Ber. N 17,97 Gef. N 18,03.

Konz. Schwefelsäure ruft eine intensiv gelbe Färbung hervor.

Phenyl-9-di-(phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5': 1,2,7,8-acridin-dihydrid-9,10 (V).

(Benzyliden-amino)-5-phenyl-2-benzo-triazol bringt man mit Eisessig in Lösung und kocht so lange, bis sich das Acridin abscheidet, was nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Die Verbindung krystallisiert aus Xylol in citronengelben, spießigen Nadeln, die bei 315° schmelzen. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter nur in Xylol und Nitrobenzol. Gibt mit starken Säuren gelbe Salze. Ausbeute: 97 Proc. d. Th.

0,1700 g Subst.: 0,4732 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,0938 g Subst.: 16,3 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{31}H_{21}N_7$	Ber.	C 75,73	H 4,31	N 19,96
	Gef.	„ 76,15	„ 4,46	„ 20,02.

Konz. Schwefelsäure liefert eine rote Lösung. Die Lösungen in Aceton und Chloroform zeigen blaue Fluorescenz.

Phenyl-9-di-(phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5': 1,2,7,8-acridin.

Zur siedenden Nitrobenzollösung von 4,9 g ($^1/_{100}$ Mol) des vorher beschriebenen Dihydrids setzt man 1,6 g Brom, in wenig Nitrobenzol gelöst, auf einmal hinzu. Es scheidet sich bald das bromwasserstoffsaure Salz des Oxydationsproduktes in gelben Krystallen aus. Nach dem Erkalten wird es abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und mit Ammoniak die freie Acridinverbindung gewonnen. Krystallisiert aus Xylol in schwach gelben, rhombischen Tafeln. Schmelzp. 294°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Ausbeute: 96 Proc. d. Th.

Digitized by Google

6,651 mg Subst.: 18,539 mg CO_2, 2,222 mg H_2O.

$C_{31}H_{19}N_7$	Ber.	C 76,04	H 3,91
	Gef.	„ 76,02	„ 3,73.

Es ist auffällig, daß das Dihydrid viel intensiver gefärbt ist als die Acridinverbindung selbst. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Phenyl-9-di-(p-tolyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5':1,2,7,8-acridin-dihydrid-9,10

bildet sich aus (*Benzyliden amino*)-5-(*p-tolyl*)-2-*benzo-triazol* ebenso leicht wie das vorher beschriebene Analogon. Auch die Eigenschaften sind fast die gleichen. Schmelzp. 321°.

0,1347 g Subst.: 21,9 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{38}H_{27}N_7$	Ber.	N 18,80	Gef. N 18,98.

Benzyliden-amino-5-(phenyl-1-benzotriazol-1,2,3).

4 g *Phenyl-1-amino-5-azimidobenzol* werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 5 g Benzaldehyd kurze Zeit aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Zwecks Reinigung wird es aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Kleine farblose Blättchen, die bei 137° schmelzen. In Eisessig und Benzol leicht löslich, mäßig in Aceton und Alkohol, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelblicher Farbe.

0,2107 g Subst.: 34,6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{19}H_{14}N_4$	Ber.	N 18,85	Gef. N 19,22.

Phenyl-9-di-(phenyl-1'-triazolo-1',2',3')-4',5':1,2,7,8-acridin (XVII).

Molekulare Mengen der Benzylidenverbindung und des salzsauren Salzes des *Phenyl-1-amino-5-azimidobenzols* werden in wenig Alkohol gelöst und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Menge des sich ausscheidenden Reaktionsproduktes nicht mehr zunimmt. Zur Reinigung wird die Verbindung zunächst mehrmals mit Alkohol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Prismatische, farblose Krystalle, Schmelzp. 336°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit starken Säuren bilden sich gelbe Salze, die durch kochendes Wasser vollständig hydrolytisch gespalten werden. Verdünnte Lösungen zeigen sehr schwache Grünfluorescenz.

Digitized by Google

0,0740 g Subst.: 0,2053 g CO_2, 0,0289 g H_2O. — 0,0862 g Subst.: 15 ccm N (19°, 740,5 mm).

$C_{31}H_{19}N_7$	Ber.	C 76,04	H 3,91	N 20,05
	Gef.	„ 75,69	„ 4,37	„ 20,08.

Die Ergebnisse der Analyse würden auch für das Dihydrid $C_{31}H_{21}N$ passen, das primär entstehen muß. Da gelinde Oxydationsmittel aber keine Veränderung hervorrufen, so ist anzunehmen, daß der Luftsauerstoff bereits während der Reaktion oder das Nitrobenzol beim Umkrystallisieren die Oxydation zur Acridinverbindung bewirkt hat. Auch das Verhalten gegen Säuren spricht dagegen, daß das Dihydrid noch vorliegt.

Benzylidenamino-5-(methyl-1-benzotriazol-1,2,3).

Darstellung aus *Amino-5-(methyl-1-azimidobenzol)* und Benzaldehyd analog der vorher beschriebenen Benzylidenverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln. Schmelzp. 165°. Mittlere Löslichkeit in Benzol, Eisessig und Alkohol, geringe in Benzin.

0,0607 g Subst.: 12,7 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{14}H_{12}N_4$	Ber. N 23,73	Gef. N 23,82.

Phenyl-9-di-(methyl-1'-triazolo-1',2',3')-4',5':1,2,7,8-acridin

wird aus der Benzylidenverbindung und dem salzsauren *Amino-5-(methyl-1-azimidobenzol)* in derselben Weise gewonnen wie das vorher beschriebene Analogon.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Gelbe, feine Nadeln, Schmelzp. 364°. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1296 g Subst.: 0,3280 g CO_2, 0,0484 g H_2O. — 0,0504 g Subst.: 11,6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{21}H_{15}N_7$	Ber.	C 69,02	H 4,14	N 26,84
	Gef.	„ 69,04	„ 4,18	„ 26,84.

Die gelbe Farbe der Benzyliden- und der Acridinverbindung mit dem *Methyl-1-triazolkern* ist, verglichen mit der Farblosigkeit der analogen Phenyl-1-derivate, bemerkenswert.

4. Chinolinverbindungen aus Amino-benzotriazolen.

(Mitbearbeitet von *A. Madjid.*)

(Phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5':5,6-chinolin (II).

21 g *Phenyl-2-amino-5-pseudoazimidobenzol* ($^1/_{10}$ Mol) werden mit 14,2 g Arsensäure, 10 g Glycerin und 25 g

Digitized by Google

konz. reiner Schwefelsäure versetzt und im Ölbade am Rückflußkühler erhitzt. Bei 140° setzt plötzlich eine lebhafte Reaktion ein. Man hält die Temperatur etwa 4 bis 5 Stunden lang auf 140—160°. Danach läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser, filtriert, zieht den Rückstand mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und fällt aus den vereinigten Filtraten das Reaktionsprodukt mit Ammoniak.

Durch Umkrystallisieren aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Verbindung rein. Farblose Nadeln, Schmelzp. 160°. Läßt sich auch aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren.

0,0799 g Subst.: 0,2137 g CO_2, 0,0308 g H_2O. — 0,0604 g Subst.: 12,4 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{15}H_{10}N_4$	Ber.	C 73,14	H 4,09	N 22,76
	Gef.	„ 72,97	„ 4,31	„ 22,91.

Jodmethylat. Durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100°. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus. Es wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert. Aus der farblosen, wäßrigen Lösung krystallisiert es in hellgelben Nadeln, die bei 266° unter Zersetzung schmelzen.

0,0899 g Subst.: 14,8 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{16}H_{13}N_4J$ Ber. N 14,44 Gef. N 14,60.

Methyl-1-oxo-2-(phenyl-2'-triazolo-1',2',3')-4',5':5,6-chinolindihydrid-1,2 (III).

2,5 g des vorher beschriebenen Jodmethylats werden in Wasser gelöst und unter Umschütteln in ein Gemisch von 6,5 g in Wasser gelöstem Ferricyankalium und 50 ccm Natronlauge (2-n) einlaufen lassen. Das sich ausscheidende gelbliche Reaktionsprodukt wird abfiltriert, gründlich mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Ein analysenreines Produkt erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 218°. Wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. In Benzol und Alkohol mäßig löslich, leicht in Eisessig, schwer in Benzin und Äther.

0,0696 g Subst.: 0,1770 g CO_2, 0,0292 g H_2O. — 0,0607 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 728 mm).

Digitized by Google

$C_{16}H_{12}ON_4$	Ber.	C 69,54	H 4,38	N 20,29
	Gef.	„ 69,44	„ 4,69	„ 20,62.

(Phenyl-1'-triazolo-1',2',3')-4',5':5,6-chinolin.

Die Darstellung aus *Phenyl-1-amino-5-azimidobenzol* geschieht in der gleichen Weise wie die der oben beschriebenen isomeren Verbindung. Zur Reinigung wird zuerst aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und dann aus Benzin umkrystallisiert. Glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 122°. In Eisessig und Benzol leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol, mäßig in Benzin. In Alkali ist die Verbindung unlöslich, konz. Schwefelsäure löst farblos.

0,1241 g Subst.: 0,3325 g CO_2, 0,0460 g H_2O. — 0,1107 g Subst.: 0,2974 g Subst.: 0,0416 g H_2O. — 0,0593 g Subst.: 12,2 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{15}H_{10}N_4$	Ber.	C 73,14	H 4,09	N 22,76
	Gef.	„ 73,09, 73,39	„ 4,16, 4,21	„ 22,96.

Jodmethylat. Bildet sich unter den gleichen Bedingungen wie die isomere Verbindung. Krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln, Schmelzp. 258°. Die Lösung in Wasser ist farblos.

0,1221 g Subst.: 16,2 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{16}H_{13}N_4J$	Ber. N 14,44	Gef. N 14,81.

Methyl-1-oxo-2-(phenyl-1'-triazolo-1',2',3')-4',5':5,6-chinolindihydrid-1,2 (XVIII, R=C_6H_5)

wird aus dem Jodmethylat wie die analoge, vorher beschriebene Pseudoazimidoverbindung gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, prismenförmigen Gebilden und schmilzt bei 215°. Gleicht in seinen Eigenschaften der isomeren Verbindung.

0,0636 g Subst.: 0,1616 g CO_2, 0,0264 g H_2O. — 0,0428 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 756,5 mm).

$C_{16}H_{12}ON_4$	Ber.	C 69,54	H 4,38	N 20,29
	Gef.	„ 69,32	„ 4,65	„ 20,38.

(Methyl-1'-triazolo-1',2',3')-4',5':5,6-chinolin.

Darstellung aus *Amino-5-methyl-1-azimidobenzol* nach der Skraupschen Methode. Es wurde wie in den oben beschriebenen Beispielen verfahren (Arsensäure, 130°). Die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit wird filtriert, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und 14 Tage stehen gelassen. Dann hatte sich der größte Teil der Chinolinverbindung ausgeschieden. Die Ausbeute ist wechselnd,

Digitized by Google

aber immer klein. Krystallisiert aus Benzol in farblosen, flachen Stäbchen, Schmelzp. 167°. In Benzin und Benzol ziemlich leicht, schwer in Äther, in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie auch in Wasser leicht löslich.

0,1734 g Subst.: 0,4149 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,0371 g Subst.: 10 ccm N (18,5°, 738 mm).

$C_{10}H_8N_4$	Ber.	C 65,19	H 4,38	N 30,42
	Gef.	„ 65,27	„ 4,43	„ 30,65.

Jodmethylat. Mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nädelchen. Schmelzp. 244°.

0,1360 g Subst.: 0,0976 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_4J$ Ber. J 38,92 Gef. J 38,79.

Chlor-4-amino-5-methyl-1-azimidobenzol.

Acetylverbindung. 2 Teile *Acetamino-5-methyl-1-azimidobenzol* werden in 6 Teilen *Eisessig* gelöst und hierzu in der Siedehitze das aus 1 Teil *Kaliumpermanganat* entwickelte Chlor ($1^1/_2$fache der theoretisch erforderlichen Menge) eingeleitet. Nach etwa $^1/_4$ Stunde beginnen sich silberglänzende Blättchen abzuscheiden. Nachdem die Chlorentwicklung beendet ist, wird, ohne auf die Ausscheidung Rücksicht zu nehmen, zur Trockne verdampft. Den Rückstand krystallisiert man unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol um. Ausbeute: 70 Proc. d. Th. Farblose Nadeln, Schmelzp. 214°. In Benzol schwer löslich, sehr schwer in Benzin und Äther.

0,1291 g Subst.: 0,2281 g CO_2, 0,0465 g H_2O. — 0,0635 g Subst.: 13,9 ccm N (19°, 748 mm). — 0,1432 g Subst.: 0,0915 g AgCl.

$C_9H_9ON_4Cl$	Ber.	C 47,90	H 4,04	N 24,95	Cl 15,72
	Gef.	„ 48,2	„ 4,03	„ 25,18	„ 15,80.

Das *freie Amin* erhält man, indem man 1 Teil der Acetylverbindung in 2 Teilen *Alkohol* suspendiert, mit 75 g *konz. Salzsäure* versetzt und $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler kocht. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene salzsaure Salz des Amins abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen, in heißem Wasser wieder in Lösung gebracht, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und das Amin mit Ammoniak ausgeschieden. Es wird aus Wasser umkrystallisiert. Blättchen, die bei 178° schmelzen und

Digitized by Google

sich an der Luft rosa färben. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

0,1203 g Subst.: 0,0947 g AgCl.

$C_7H_7N_4Cl$ Ber. Cl 19,42 Gef. Cl 19,45.

Versuche zur Darstellung einer Chinolinverbindung aus dem Phenyl-2, dem Phenyl-1 und dem Methyl-1-[chlor-4-amino-5-benzotriazol], die wir in großer Zahl unter Ausprobung aller möglichen Variationen der Versuchsbedingungen anstellten, führten in keinem Falle zum Ziel. Meistens wurde der größere Teil der Aminoverbindung unverändert zurückgewonnen und ein kleinerer Teil war verharzt. Außer dem Amin ließen sich aber keine basisch reagierenden Reaktionsprodukte isolieren.[1])

5. Versuche in der Reihe des Phenyl-1-dimethyl-4,7-azimidobenzols.

(Mitbearbeitet von *A. Arnemann.*)

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitro-3,5-brom-2-xylol-1,4 (XXIV).

Ein Gemisch gleicher Teile Dinitrobromxylol und Phenylhydrazin wird 2 Stunden gekocht. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 115° zeigen. Der Mischschmelzpunkt mit *Dinitro-bromxylol* ist 115°. Aus der Mutterlauge läßt sich nach Entfernung des Phenylhydrazins ein weiterer Teil *Dinitro-bromxylol* wiedergewinnen.

Derselbe Versuch wurde unter Zugabe von 0,2 g Kupferjodür wiederholt. Der Erfolg war derselbe. Das nach Messinger[2]) zu erwartende *Dimethyl-nitro-pseudoazimidobenzol* ließ sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dinitro-3,5-brom-2-xylol-1,4.

Nach Fries und Noll[3]) erfolgt der Austausch des Broms im *Dinitro-brom-xylol* gegen die Aminogruppe nur sehr schwer. Man muß mit alkoholischem Ammoniak auf

[1]) Einzelheiten findet man in der Dissertation Brettschneider (Braunschweig 1924).

[2]) B. **25**, 898 (1892).

[3]) A. **389**, 368 u. 372 (1912).

Digitized by Google

180° erhitzen und auch dann erfolgt die Umsetzung nur sehr langsam. Versuche, durch Verwendung von Kupferjodür und Kupferpulver als Katalysatoren die Umsetzung zur Ammoniakverbindung zu erleichtern, waren erfolglos.

1. *Versuch bei Gegenwart von CuJ.* 0,5 g *Dinitro-brom-xylol*, 0,1 g CuJ und 10 ccm alkoholisches Ammoniak werden in einem Wasserbombenofen auf 100° 2 Stunden erhitzt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln aus. Sie schmelzen bei 115° und erweisen sich als unverändertes *Dinitro-brom-xylol*. Erhitzt man 16 Stunden auf 100°, so besteht das Reaktionsprodukt zur Hauptsache aus *Dinitro-3,5-xylol-1,4*.

2. *Versuch bei Gegenwart von Naturkupfer C.* 5 g *Dinitro-brom-xylol* werden mit 3 g „Naturkupfer C" und 20 ccm alkoholischem Ammoniak 16 Stunden lang im Wasserbombenofen auf 100° erhitzt. Aus der vom Kupfer abfiltrierten kochenden, alkoholischen Lösung erhält man auf Wasserzusatz ein gelbes Reaktionsprodukt, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Die gelben Nadeln schmelzen bei 123°; sie sind halogenfrei und identisch mit dem schon bekannten *Dinitro-3,5-xylol-1,4*.

0,2107 g Subst.: 27,1 ccm N (23,5°, 753 mm).

$C_8H_8O_4N_2$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,41.

Anilido-2-dinitro-3,5-xylol-1,4 (XXV).

Die geringe Reaktionsfähigkeit des Broms im *Dinitro-3,5-brom-2-xylol-1,4* gibt sich auch im Verhalten gegen Anilin deutlich zu erkennen. Kocht man es mit Anilin in alkoholischer Lösung, wählt man also Bedingungen, unter denen das *2,4-Dinitrochlorbenzol* leicht das Chlor gegen den Anilinrest austauscht, dann bleibt das *Dinitro-brom-xylol* ganz unverändert. Auch beim Kochen mit Anilin in Nitrobenzollösung bei Gegenwart von Kupferjodür und Pottasche tritt die Umwandlung in nachweisbarer Menge nicht ein.

Nach folgendem Verfahren gelang der gewünschte Austausch:

Gleiche Teile *Dinitro-brom-xylol* und Anilin werden am Rückflußkühler gekocht bis die Lösung eine dunkelgrüne Färbung angenommen hat, was etwa 2 Stunden dauert. Beim Erkalten scheiden sich dunkelgrüne Nadeln in Sternform ab, die vom Anilin scharf abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen werden. Aus der Alkohol–Anilinmutterlauge

Digitized by Google

wird das Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt. Der sich ausscheidende weiße Kuchen wird in heißem Eisessig gelöst und zum Abdunsten hingestellt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich dann ein weiterer Teil des Reaktionsproduktes in Krystallen ab.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzin. Gelbe Nadeln, die bei 132° schmelzen. Ausbeute: 61 Proc. d. Th. In Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Benzin und Alkohol.

0,1326 g Subst.: 0,2991 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,0586 g Subst.: 7,4 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$	Ber.	C 58,60	H 4,56	N 14,63
	Gef.	„ 58,38	„ 4,67	„ 14,45.

Anilido-2-amino-3-nitro-5-xylol-1,4 (XXVI)

wird aus der vorher beschriebenen Dinitroverbindung durch Reduktion mit Natriumsulfid in der üblichen Weise gewonnen, das Reduktionsprodukt wird aus 60-proc. Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert. Orangegelbe Blättchen, die bei 171° schmelzen. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin.

0,1611 g Subst.: 0,3871 g CO_2, 0,0835 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 16,52 ccm N_2 (14°, 767 mm).

$C_{14}H_{15}O_2N_3$	Ber.	C 65,34	H 5,88	N 16,35
	Gef.	„ 65,51	„ 5,80	„ 16,46.

Acetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Benzol–Benzin gelbe Blättchen vom Schmelzp. 203°.

0,2214 g Subst.: 0,5195 g CO_2, 0,1102 g H_2O.

$C_{16}H_{17}O_3N_3$	Ber.	C 64,19	H 5,73
	Gef.	„ 64,01	„ 5,70.

Alle Versuche, die Acetylverbindung mittels konz. Mineralsäuren oder Phosphorchloriden unter Wasserabspaltung in ein Benzimidazolderivat überzuführen, waren ohne Erfolg; sie wurde stets unverändert zurückgewonnen.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-nitro-5-benztriazol-1,2,3 (XXXV).

In der Lösung von 2,6 g der vorher beschriebenen Amino-anilidoverbindung in 10 ccm Eisessig werden allmählich unter Kühlen und Rühren 0,7 g Natriumnitrit in

Digitized by Google

kleinen Anteilen gegeben. Das Benztriazolderivat scheidet sich teilweise unmittelbar aus; durch Zugabe von Wasser vervollständigt man die Fällung. Umkrystallisiert wird aus Eisessig oder aus absolutem Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 208°. In Benzol und Benzin schwer löslich. Ausbeute: 90 Proc. d. Th.

0,1280 g Subst.: 0,2928 g CO_2, 0,0529 g H_2O. — 0,1057 g Subst.: 19,4 ccm N_2 (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_4$	Ber.	C 62,67	H 4,51	N 20,89
	Gef.	„ 62,41	„ 4,62	„ 20,86.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-amino-5-benztriazol-1,2,3 (XIX).

Wird aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Durch Eingießen der das Reduktionsprodukt enthaltenden Lösung in starke Natronlauge erhält man die Aminoverbindung frei von Zinn. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 179°. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

0 1433 g Subst.: 0,3692 g CO_2, 0,0754 g H_2O. — 0,1121 g Subst.: 22,6 ccm N_2 (16°, 761 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$	Ber.	C 70,62	H 5,93	N 23,55
	Gef.	„ 70,28	„ 5,88	„ 23,59.

Acetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Benzol weiße Blättchen vom Schmelzp. 206°.

0,0984 g Subst.: 16,8 ccm N_2 (15°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}ON_4$	Ber. N 20,00	Gef. N 19,97.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-(benzol-diazoamino)-5-benztriazol). Zu einer Lösung von 2,38 g *Phenyl-1-dimethyl-4,7-amino-benztriazol* in verdünnter Salzsäure fügt man eine aus 0,93 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung und dann nach und nach unter Kühlen und Rühren eine Lösung von Natriumacetat, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Das Reaktionsprodukt wird aus Benzin umkrystallisiert. Hellbraune Nadeln, Schmelzp. 161°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol.

0,0774 g Subst.: 16,5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{20}H_{19}N_6$	Ber. N 24,44	Gef. N 24,13.

Beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt die Verbindung Stickstoff und es macht sich Phenolgeruch deutlich bemerkbar. Es liegt also zweifellos eine Diazoaminoverbindung vor. Die Umwandlung in eine Aminoazoverbindung nach den üblichen Methoden gelang nicht.

Digitized by Google

Ist die 4-Stellung in der Aminoverbindung unbesetzt, so erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in diesem Beispiel Kupplung zu einer Azoverbindung (vgl. das folgende Beispiel).

Benzol-azo-(amino-5-phenyl-1-azimidobenzol)-4.

Zu der wäßrigen Lösung von salzsaurem *Phenyl-1-amino-5-azimidobenzol* fügt man die nötige Menge einer Lösung von Phenyldiazoniumchlorid und läßt unter Rühren verdünnte Natriumacetatlösung zulaufen, bis Kongopapier noch schwach gebläut wird. Danach wird so lange gerührt, bis die Diazoreaktion verschwunden ist und dann der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Ausziehen mit wenig Alkohol wird er aus Xylol umkrystallisiert. Kleine, warzenförmige Krystalle, Schmelzp. 231°.

0,0936 g Subst.: 21,8 ccm N (20°, 747,4 mm).

$C_{18}H_{14}N_6$ Ber. N 26,74 Gef. N 26,68.

Daß ein Azofarbstoff vorliegt und keine Diazo-aminoverbindung folgt aus der Beständigkeit gegen kochende verdünnte Schwefelsäure und der Bildung von Acylderivaten.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in rotbraunen Blättchen. Schmelzp. 207°.

0,0563 g Subst.: 11,7 ccm N (20°, 744,9 mm).

$C_{20}H_{16}N_6O$ Ber. N 23,59 Gef. N 23,73.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Alkali gibt die Acetylverbindung den Farbstoff zurück.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-tetrachlor-4,6,6,7-oxo-5-[benzotriazol-1,2,3]-tetrahydrid-4,5,6,7 (XX).

5 Teile *Amino-dimethyl-benzotriazol* werden in 45 Teilen Eisessig und 5 Teilen konz. Salzsäure suspendiert und dann wird bis zur Sättigung unter Wasserkühlung Chlor eingeleitet. Die Verbindung geht dabei langsam in Lösung. Die nach längerem Chlorieren sich ausscheidenden prismenförmigen Krystalle werden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert. Schmelzp. 170°. Durch Fällen der Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure erhält man noch einen kleinen Teil weniger reines *Ketochlorid*

0,0949 g Subst.: 0,1434 g AgCl.

$C_{14}H_{11}ON_3Cl_4$ Ber. Cl 37,42 Gef. Cl 37,38.

Digitized by Google

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure farblos. Sie ist schwer löslich in Benzol und Benzin, leicht in Alkohol; ziemlich leicht in Eisessig. In Natronlauge ist sie unlöslich.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-oxy-5-chlor-6-benztriazol-1,2,3 (XXI) erhält man aus dem vorher beschriebenen Ketochlorid durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig.

Aus 60-proc. Alkohol gereinigt, erhält man die Verbindung in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 168°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. Die Lösung in Natronlauge ist schwach gelb gefärbt.

0,0762 g Subst.: 0,0396 g AgCl.

$C_{14}H_{12}ON_3Cl$ Ber. Cl 12,96 Gef. Cl 12,86.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzin in farblosen Blättchen. Schmelzp. 174°.

0,0857 g Subst.: 0,0401 g AgCl.

$C_{16}H_{14}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 11,23 Gef. Cl 11,57.

Phenyl-1-dimethyl-4,7-nitro-4-oxo-5-chlor-6-[benztriazol-1,2,3]-dihydrid-4,5 (XXII).

1 Teil der Chloroxyverbindung wird unter Kühlung in 4 Teilen rote rauchende Salpetersäure (= 1,51) in kleinen Anteilen eingetragen und dann 15 Minuten stehen lassen. Wird nun unter Kühlung nach und nach Wasser hinzugefügt, so scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert aus.

Zur Reinigung wird es in reinem Benzol bei ungefähr 50° in Lösung gebracht und mit Petroläther (40—60°) bis zur Trübung versetzt. Die sich ausscheidenden farblosen Nadeln schmelzen bei 124° unter Zersetzung.

0,0861 g Subst.: 12,7 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_4Cl$ Ber. N 17,59 Gef. N 17,39.

Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin. In konz. Schwefelsäure ist das Chinitrol kalt farblos, heiß mit weinroter Farbe löslich. Verdünnte Alkalien lösen es nicht. Beim Erhitzen für sich oder in einem Lösungsmittel entwickeln sich nitrose Gase. Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet.

Digitized by Google

Phenyl-1-dimethyl-4,7-oxy-4-oxo-5-chlor-6-benztriazol-dihydrid-4,5 (XXIII).

Eine Eisessiglösung des Chinitrols wird so lange zum Sieden erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Dunstet man jetzt den Eisessig ab, so krystallisiert das Chinol in farblosen anscheinend monoklinen Krystallen aus. Aus Benzol gereinigt, schmilzt es bei 201° unter Zersetzung.

0,0587 g Subst.: 0,0292 g AgCl.

$C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 12,25 Gef. Cl 12,36.

In Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzin, leicht in Eisessig. In konz. Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe löslich.

6. Derivate des Phenyl-1- und Phenyl-2-triazols-1,2,3.

Phenyl-2-dicarbonsäure-4,5-(triazol-1,2,3) (X).[1])

1 Teil *Phenyl-2-amino-5-(ps. benzo-triazol-1,2,3)*, 5 Teile Kaliumpermanganat und 60 Teile Wasser werden auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung erhitzt, was 8—9 Stunden dauert. Darauf wird das abgeschiedene Mangandioxyd abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 50 ccm eingeengt. Dann gibt man konz. Salzsäure hinzu. Der flockige Niederschlag, der größtenteils noch aus dem Kaliumsalz der Dicarbonsäure besteht, wird scharf abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Ausbeute 50 Proc. d. Th.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Salzsäure erhält man die Säure rein. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Pech-

[1]) Die Säure ist bereits von v. Pechmann, A. 262, 265 (1890) vom Phenylhydrazon des Diacetyls ausgehend gewonnen worden. Weit bequemer erhält man sie nach der hier gegebenen Vorschrift, nach der inzwischen auch A. Beretta die Säure gewonnen hat. Vgl. Anm. 3, S. 137.

Digitized by Google

mann bei 255° unter Zersetzung. In Wasser und Eisessig ist die Säure in der Wärme leicht löslich, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Benzol und Benzin. In Äther und Chloroform ist die Löslichkeit mittelmäßig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt.

0,1285 g Subst.: 0,2428 g CO_2, 0,0389 g H_2O. — 0,1074 g Subst. 7,2 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$	Ber.	C 51,35	H 3,03	N 18,02
	Gef.	„ 51,55	„ 3,30	„ 18,40.

Nach v. Pechmann[1]) soll die Säure beim Erhitzen Wasser abspalten und in das dem Phtalsäure-anhydrid entsprechende Gebilde übergehen. Von A. Beretta[1]) ist kürzlich die gleiche Angabe gemacht worden. Beide Forscher haben sich geirrt. Beim Erhitzen spaltet die Dicarbonsäure Kohlendioxyd ab, das sich durch Auffangen im Kaliapparat sicher zu erkennen gibt. Erhitzt man eine kurze Zeit auf die Schmelzpunktstemperatur und krystallisiert Rückstand und Sublimat aus Benzol oder Wasser um, so erhält man eine bei 191° schmelzende Säure, die sich als identisch mit dem bereits von v. Pechmann beschriebenen *Phenyl-2-carbonsäure-4-triazol-1, 2, 3*[2]) erwies.

0,1005 g Subst.: 0,2154 g CO_2, 0,0370 g H_2O.

$C_9H_7O_2N_3$	Ber.	C 57,13	H 3,70
	Gef.	„ 57,27	„ 4,12.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir noch den Methylester der Monocarbonsäure dargestellt und fanden den Schmelzpunkt bei 54° (v. Pechmann 56°).

Auch alle weiteren Versuche, aus der Dicarbonsäure das Anhydrid zu erhalten, waren ohne Erfolg. Bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Thionylchlorid für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln wird die unveränderte Dicarbonsäure zurückgewonnen.

Dimethylester. 1 Teil des Kaliumsalzes der Dicarbonsäure und 2 Teile Phosphorpentachlorid erwärmt man bis zum Schmelzen, läßt darauf erkalten, nimmt den Rückstand mit 25 Teilen Benzol auf und gibt zu dieser Lösung vorsichtig Methylalkohol hinzu. Der Methylester scheidet sich beim Erkalten ab. Er krystallisiert aus Methyl-

[1]) a. a. O.

[2]) B. 21, 2761 (1888); A. 262, 285 (1891).

Digitized by Google

alkohol in langen feinen Nadeln, Schmelzp. 91°. In Benzol und Benzin sehr leicht, in Alkohol und Chloroform und Eisessig mittelmäßig löslich.

0,1616 g Subst.: 0,3305 g CO_2, 0,0640 g H_2O. — 0,1062 g Subst: 14,6 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N_3$	Ber.	C 55,16	H 4,25	N 16,10
	Gef.	„ 55,43	„ 4,50	„ 16,27.

Dicarbonsäurechlorid. 1 Teil reines dicarbonsaures Kalium und 2 Teile Phosphorpentachlorid werden innig vermengt im Wasserbade erwärmt, bis das Gemenge zu schmelzen beginnt. Darauf wird das gebildete Phosphoroxychlorid und das überschüssige Pentachlorid im Vakuum beseitigt. Nach dem Erkalten versetzt man den Rückstand mit Eisessig, spült ihn auf ein Filter, wäscht mit wenig Eisessig nach, saugt scharf ab, trocknet und krystallisiert aus Benzin um. Derbe Krystalle vom Schmelzp. 122°. In Benzin und Benzol in der Wärme leicht löslich, Chloroform löst schon in der Kälte.

0,1228 g Subst.: 0,2036 g CO_2, 0,0264 g H_2O. — 0,0860 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_5O_2N_3Cl_2$	Ber.	C 44,48	H 1,91	N 15,66
	Gef.	„ 45,27	„ 2,41	„ 15,83.

Diamid. Aus dem in Benzol gelösten Dichlorid mit Ammoniak. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Krystallisiert aus Nitrobenzol in Blättchen. Schmelzp. 274°. Schwer verseifbar.

0,1517 g Subst.: 0,2819 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,0904 g Subst.: 23,7 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{10}H_9O_2N_5$	Ber.	C 51,93	H 3,93	N 30,30
	Gef.	„ 51,88	„ 4,42	„ 30,63.

Durch Erhitzen des Diamids über den Schmelzpunkt hinaus tritt schwache Zersetzung ein; vergeblich waren die Bemühungen, das Säurediamid in ein *Säureimid* überzuführen.

Dianilid. Aus dem Dichlorid mit Anilin in Benzollösung. Dicke, farblose Prismen, Schmelzp. 213°. Eisessig und Benzol lösen die Verbindung in der Wärme leicht, Alkohol, Benzin und Chloroform schwer.

0,1411 g Subst.: 0,3564 g CO_2, 0,0565 g H_2O. — 0,0931 g Subst.: 14,6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N_5$	Ber.	C 68,91	H 4,47	N 18,28
	Gef.	„ 68,91	„ 4,58	„ 18,60.

Di-hydrazid. 2 Teile des Dimethylesters der Dicarbonsäure werden mit 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Hydrazin-

Digitized by Google

hydrat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Hydrazides. Nimmt sie nicht mehr zu, so filtriert man die Krystalle heiß ab, wäscht mit wenig heißem Alkohol nach und trocknet bei 100° über Kali. Das Produkt ist unmittelbar analysenrein. Schwach gelb gefärbte, feine Nadeln, die bei 232° schmelzen. Die Verbindung ist in Eisessig sehr leicht löslich, mittelmäßig in Nitrobenzol, woraus sie umkrystallisiert werden kann, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Benzin.

0,1194 g Subst.: 0,2010 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,0860 g Subst.: 28,2 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_7$	Ber.	C 45,94	H 4,26	N 37,54
	Gef.	„ 45,92	„ 4,50	„ 37,79.

Konz. Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung.

Di-azid. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 1 Teil Säurehydrazid in 4 Teilen Eisessig und 4 Teilen Wasser gibt man langsam 1 Teil Natriumnitrit (einen großen Überschuß) in 3 Teilen Wasser hinzu. Das Diazid scheidet sich sofort in dicken, farblosen Flocken ab, die abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und zuletzt über Alkali im Vakuum getrocknet werden.

Das Diazid ist in Benzol, Benzin und Xylol sehr schwer löslich; durch langes Kochen wird es zersetzt. Mit Eisessig und Alkohol tritt rasch Reaktion ein. Beim Erhitzen auf dem Platinblech heftiges Verpuffen, durch Schlag und Reibung Detonation.

Di-(äthylurethan) des Phenyl-2-diamino-4,5-(triazol-1,2,3).

3 g gut getrocknetes Diazid werden mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Bei 70° beginnt schon eine sehr lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach 1 Stunde Erhitzen ist die Umsetzung zu Ende. Darauf wird der Alkohol verdampft und der Rückstand aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln, Schmelzp. 135°. In Eisessig und Alkohol leicht löslich, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,1176 g Subst.: 0,2263 g CO_2, 0,0568 g H_2O. — 0,0965 g Subst.: 18,6 ccm N (19°, 745 mm).

Digitized by Google

$C_{14}H_{17}O_4N_5$	Ber.	C 52,66	H 5,32	N 21,90
	Gef.	„ 52,35	„ 5,40	„ 22,08.

Durch 2stündiges Erhitzen des Urethans mit 3 Teilen konz. Salzsäure im Rohr auf 125° erhält man das salzsaure Salz eines o-Diamins, das mit dem von Thiele[1]) dargestellten *Phenyl-2-diamino-4,5-(triazol-1,2,3)* identisch ist. Mit Benzil läßt es sich sehr leicht zu einem Chinoxalinderivat kondensieren. Die Umwandlung in eine Benzimidazolverbindung ist uns bisher nicht gelungen.

(p-Nitro-phenyl)-2-dicarbonsäure-4,5-(triazol-1,2,3).

1 Teil *Phenyl-2-amino-5-(ps. benzotriazol-1,2,3)* erhitzt man mit 2 Teilen Salpetersäure (s 1,4) solange, bis alles in Lösung gegangen ist, was etwa 8 Stunden dauert. Dann wird durch Glaswolle filtriert, das gelbe Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand mit wenig Eisessig verrieben, scharf abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Die Nitro-dicarbonsäure krystallisiert in schönen langen Prismen, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Eisessig in der Wärme leicht löslich, in Alkohol mittelmäßig, ziemlich schwer in Äther, schwer in Benzin und Benzol. Krystallisiert aus Salpetersäure (s 1,4) in gelblichen Krystallen, die Oktaedern sehr ähnlich sind und an der Luft verwittern.

0,2528 g Subst.: 0,2566 g CO_2, 0,0368 g H_2O. — 0,1090 g Subst.: 19,0 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{10}H_6O_6N_4$	Ber.	C 43,17	H 2,17	N 20,15
	Gef.	„ 43,56	„ 2,56	„ 20,23.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwach *gelbe* Lösung. Beim Erhitzen tritt unter Kohlendioxydspaltung Zersetzung und leichte Verkohlung ein. Alle Versuche, das innere Anhydrid der Dicarbonsäure zu erhalten, sind ergebnislos verlaufen. Die Neigung zur Zersetzung ist noch größer als bei der einfachen Dicarbonsäure.

Dimethylester. Aus dem rohen Chlorid mit Methylalkohol. Krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nadeln, Schmelzp. 163°. In Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme leicht, in Wasser und Benzin schwer löslich.

0,1343 g Subst.: 0,2323 g CO_2, 0,0444 g H_2O. — 0,0926 g Subst.: 14,8 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{12}H_{10}O_6N_4$	Ber.	C 47,05	H 3,29	N 18,30
	Gef.	„ 47,19	„ 3,70	„ 18,51.

[1]) Thiele, A. 295, 138 (1897).

Digitized by Google

Dianilid. Aus dem rohen Chlorid mit Anilin in Benzollösung. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln. Schmelzp. 258°.

0,1000 g Subst.: 16,7 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_6$ Ber. N 19,63 Gef. N 19,97.

(p-Carboxy-phenyl)-2-dicarbonsäure-4,5-(triazol 1,2,3) (XII).

Wird durch Oxydation des *(p-Tolyl)-2-amino-5-(ps. benzotriazols-1,2,3)* mittels Kaliumpermanganats erhalten. Man verfährt genau so, wie bei der Darstellung der oben beschriebenen Dicarbonsäure. Ausbeute 50 Proc. d. Th. Die reine freie Säure läßt sich aus dem Rohprodukt, das zum Teil Kaliumsalz enthält, auf zweierlei Arten gewinnen, einmal durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig–Salzsäure (10 Teile Eisessig und 2 Teile konz. Salzsäure), bis auf dem Platinblech kein Rückstand mehr verbleibt, dann über ihr Trichlorid, das beim Kochen mit wasserhaltigem Eisessig wieder verseift wird. Die Tricarbonsäure bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, dünne farblose Nädelchen, die bei 232° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser in der Wärme leicht löslich, schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Benzin.

0,1461 g Subst.: 0,2555 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,0992 g Subst.: 12,9 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{11}H_7O_6N_3$	Ber.	C 47,64	H 2,55	N 15,16
	Gef.	„ 47,71	„ 3,30	„ 15,23.

0,0102 g Subst.: 11,2 ccm $^1/_{100}$ n-KOH. — Gef. für eine dreibasische Säure M 272 (statt 278,15).

Konz. Schwefelsäure löst die Säure farblos auf. Soda und Alkali bilden leicht lösliche Natriumsalze. Auch bei der Tricarbonsäure ist keine Neigung vorhanden, ein inneres Anhydrid zu bilden. Bei schnellem Erhitzen bildet sich unter CO_2-Abspaltung *(p-Carboxy-phenyl)-2-triazol-1,2,3.*

Trimethylester. Aus dem roten Trichlorid mit Methylalkohol. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmelzp. 128°. Alkohol, Benzol und Chloroform lösen in der Wärme leicht, Benzin sehr schwer.

0,1182 g Subst: 13,5 ccm (16°, 751 mm).

$C_{14}H_{13}O_6N_3$ Ber. N 13,17 Gef. N 13,33.

Digitized by Google

Trichlorid. Aus dem Kalisalz mit Phosphorpentachlorid in der üblichen Weise. Krystallisiert aus Benzin in spießigen Nadeln, Schmelzp. 110°. Benzin und Benzol lösen in der Wärme leicht, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwerer.

0,1348 g Subst.: 0,1940 g CO_2, 0,0160 g H_2O. — 0,1002 g Subst.: 11 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{11}H_4O_3N_3Cl_3$	Ber.	C 39,72	H 1,21	N 12,64
	Gef.	„ 39,30	„ 1,21	„ 12,85.

Triamid. Darstellung aus dem rohen Trichlorid mit Ammoniak. Das Amid ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Nur aus Eisessig läßt es sich umkrystallisieren. Farblose Nadeln, Schmelzp. 308°. Diese Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystalleisessig, sehr fest gebunden. Wird die bei 100° zur Konstanz getrocknete Analysensubstanz im Vakuum über Kali auf 160° erhitzt, so ist eine merkliche Gewichtsabnahme nicht zu beobachten.

0,1463 g Subst.: 0,2422 g CO_2, 0,0657 g H_2O. — 0,0965 g Subst.: 16 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}O_3N_6 . 3\,C_2H_4O_2$	Ber.	C 44,91	H 4,88	N 18,93
	Gef.	„ 45,26	„ 5,02	„ 19,35.

Wurde die aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung in 50-proc. Alkohol suspendiert, konz. Ammoniak zugefügt, aufgekocht, filtriert und der Rückstand gut gewaschen und getrocknet, so stieg der Schmelzpunkt auf 330°. Ganz reines Triamid lag aber nicht vor. Der Stickstoffgehalt war um 2 Proc. zu niedrig. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die 3 Mol. Eisessig enthaltenden Krystalle wieder (Schmelzp. 308°).

Trianilid. Durch Behandeln des rohen Trichlorids mit Anilin in Benzollösung. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Trianilid lange farblose Nadeln, Schmelzp. 238°. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystalleisessig, den sie beim Trocknen auf dem Wasserbade nicht verlieren. Durch Erhitzen auf 130° im Vakuum über Kali erhält man die essigsäurefreie Verbindung.

0,0823 g Subst.: 11,9 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{20}H_{23}O_3N_6$	Ber.	N 16,74	Gef. N 16,74.

(*p-Carboxy-phenyl*)-2-(*triazol-1,2,3*) (XIII).

Diese Verbindung wird durch Sublimation der Tricarbonsäure erhalten. Die Verluste sind am geringsten, wenn die Sublimationsdauer sehr kurz ist, wenn man also mit kleinen Mengen arbeitet. Die Monocarbonsäure bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, feine farblose Nadeln.

Digitized by Google

Schmelzp. 282°. In heißem Eisessig leicht löslich, schwer in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol, Benzin und Chloroform.

0,1338 g Subst.: 0,2810 g CO_2, 0,0481 g H_2O. — 0,0737 g Subst.: 13,6 ccm N (14°, 758 mm).

$C_9H_7O_2N_3$	Ber.	C 57,12	H 3,73	N 22,2
	Gef.	„ 57,30	„ 4,03	„ 21,90.

Die Alkalisalze sind leicht löslich. Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung.

Methylester. Darstellung analog dem Diester der Dicarbonsäure. Der Ester krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, Schmelzp. 128°.

0,0816 g Subst.: 14,8 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,70 Gef. N 20,93.

Phenyl-1-dicarbonsäure-4,5-triazol-1,2,3.[1])

20 g *Phenyl-1-amino-5-aximidobenzols* werden mit 100 g Kaliumpermanganat sowie 1500 ccm destilliertem Wasser versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis eine Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist (15 Stunden). Das abgeschiedene Mangandioxyd wird abfiltriert und einige Male mit heißem Wasser ausgezogen. Die Filtrate werden vereinigt und bis nahe zur Trockne eingedampft. Es scheidet sich dabei das rohe Kaliumsalz der Säure und ein kleiner Teil freier Säure aus. Das Rohprodukt wird durch Umlösen in Wasser unter Tierkohlezusatz gereinigt. Die abfiltrierte, gut gekühlte Lösung wird mit konz. Salzsäure versetzt. Von den zuerst abgeschiedenen öligen Teilen wird abfiltriert; aus der Lösung scheidet sich dann bei weiterem Salzsäurezusatz ein krystallines weißes Produkt aus.

Zur völligen Reinigung führt man die so gewonnene Säure zunächst in den nachher beschriebenen *Dimethyläther* über, der ein gutes Krystallisationsvermögen zeigt. Die Verseifung führt man mit Salzsäure aus. Man erhält aus Wasser als Umkrystallisationsmittel schöne weiße Nädelchen, die bei 149° schmelzen und mit der von Zincke und Petermann[2]) dargestellten Säure identisch sind. Ausbeute 60 Proc. d. Th.

Dimethylester. Zincke und Petermann haben ihn aus der Säure mittels Methylalkohols und gasförmiger Salzsäure dargestellt. Bequemer erhält man ihn aus dem Kaliumsalz der Säure wie folgt:

---

[1]) Zincke u. Petermann, A. **313**, 291 (1900); A. Beretta G. **55**, 790 (1925).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

1 Teil fein gepulvertes dicarbonsaures Kalium werden mit zwei Teilen feingepulvertem Phosphorpentachlorid innig verrieben. Unter starker Kühlung versetzt man nun nach und nach mit kleinen Mengen Methylalkohol und fällt den gebildeten Methylester mit Wasser vollständig aus. Zwecks Reinigung wird der Ester aus Alkohol mit Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 127° in Übereinstimmung mit den Angaben von Zincke und Petermann.

Dihydrazid. 2 Teile Dimethylester der *Phenylaximido-äthylendicarbonsäure* werden in Alkohol gelöst und mit 1 Teil Hydrazinhydrat versetzt. Die Lösung wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden gekocht, wobei sich das Dihydrazid ausscheidet. Durch Umlösen aus Alkohol kann es gereinigt werden. Ausbeute 70 Proc. der Theorie.

Ein analysenreines Produkt erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Verbindung bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 168°.

Das Dihydrazid ist in kalter Soda lange unlöslich, in konz. Schwefelsäure löst es sich farblos. Äther, Benzin und Benzol lösen nur sehr schwer, Alkohol, Xylol und Eisessig beim Erwärmen.

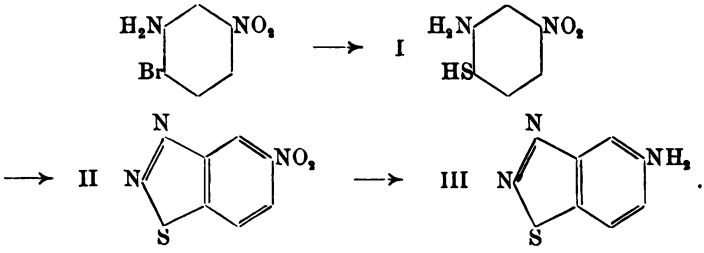
0,0694 g Subst.: 22,6 ccm N (18°, 748,7 mm).

$C_{10}H_{11}N_7O_2$ Ber. N 37,54 Gef. N 37,65.

II. Untersuchungen in der Reihe des Phenylen-diazosulfides;

von *K. Fries, M. Vorbrodt* und *G. Siebert.*

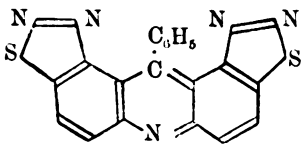
Zu den vergleichenden Versuchen in dieser Reihe dienten das *Amino-5-*, das *Oxy-5-* und das *Oxy-6-phenylendiazosulfid.* Über die Gewinnung des Aminoderivates (III) gibt das folgende Schema Auskunft:

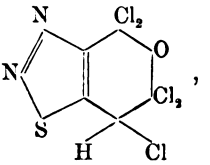


Bei Einhaltung der Bedingungen, unter denen *Phenyldiazonium-chlorid* mit *Anilin* und seinen Homologen zu Diazoaminoverbindungen zusammentritt, kuppelt es mit dem

Digitized by Google

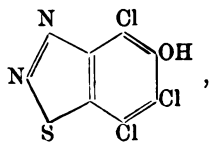
Amino-5-phenylendiazosulfid (III) glatt zu dem 4-Azofarbstoff. Wird das Benzylidenderivat mit dem salzsauren Salz des Amins III in alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht, so entsteht die der Formel IV entsprechende Acridinverbindung:

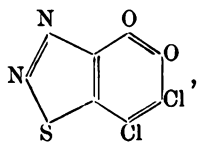
IV 

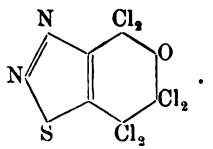
V  ,

In diesen beiden Reaktionen gleicht also das *β-Aminoderivat* des *Phenylendiazosulfides* dem *β-Naphtylamin.*

Die Einwirkung von Chlor im Überschuß auf das salzsaure Salz des Amins III führt zu einem Pentachlor-ketochlorid der Formel V, aus dem durch Reduktion das *Trichlor-4,6,7-oxy-5-phenylendiazosulfid* (VI) hervorgeht. Dieses läßt sich durch Oxydation in das dem *Dichlor-β-naphtochinon* analoge Orthochinon VII und durch erneute Chlorierung in ein Hexachlorketochlorid der Formel VIII überführen. Vom β-Naphtylamin ausgehend vollziehen sich unter analogen Bedingungen die gleichen Umwandlungen. Es muß aber auch hier wieder betont werden, daß diese Feststellung nur insoweit für die vergleichenden Versuche von Wert ist, als sie dem Ergebnis nicht widerspricht, zu dem die vorher und nachher besprochenen Reaktionen führen.

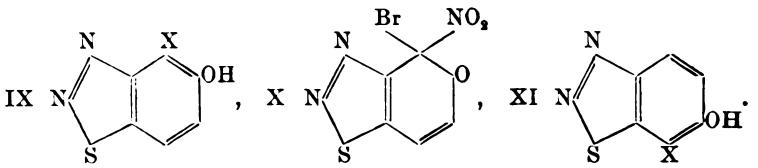

VI


VII


VIII

Das aus der Aminoverbindung darstellbare *Oxy-5-phenylendiazosulfid* (IX, X = H) weist in einzelnen Reaktionen ebenfalls unverkennbare Ähnlichkeit mit dem *β-Naphtol* auf. So bleibt die Einwirkung von Chlor oder Brom zunächst bei der Bildung eines Monohalogensubstitutionsproduktes (IX, X = Cl oder Br) stehen.

Digitized by Google



Wird die Monochlorverbindung der Chlorierung unterworfen, so wird nicht die noch freie Orthostellung zur Hydroxylgruppe (6-Stellung) besetzt, sondern es findet Ketochloridbildung statt. Weiterhin findet man, daß die Besetzung der 6-Stellung durch Brom nicht gelingt, solange man bei gewöhnlicher Temperatur bromiert. Die Gegenwart von Natriumacetat ändert hieran nichts; merkwürdigerweise ließ sich aber die Ketobromidbildung, die unter gleichen Umständen bei der Bromierung des *Brom-1-naphtols-2*[1]) erfolgt, nicht beobachten, das Halogen blieb ohne jede Einwirkung. Auch die Nitrierung des *Brom-4-oxy-5-phenylendiazosulfids* führt zu einem überraschenden Ergebnis. Nicht die freie 6-Stellung wird besetzt, sondern das Bromatom wird verdrängt, *Nitro-4-oxy-5-phenylendiazosulfid* (IX, $X = NO_2$) ist das Reaktionsprodukt. Aus dem *Brom-1-naphtol-2* bildet sich unter gleichen Umständen das *Nitro-1-brom-1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2*. Eine analoge Verbindung (X) wird zweifellos auch in dem hier besprochenen Fall entstehen. Denn die Umwandlung solcher *Nitro-brom-oxo-* in *Nitro-oxyverbindungen* unter Abspaltung von unterbromiger Säure ist eine allgemeine Reaktion, die sich hier offenbar besonders rasch abwickelt.

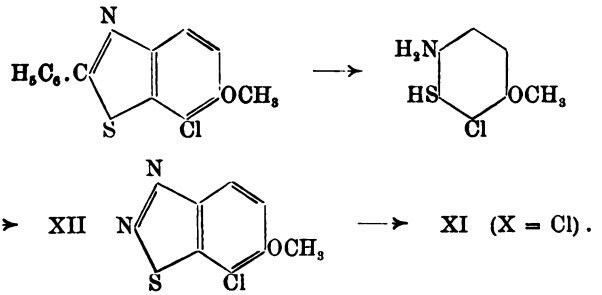
Das aus seinem Methyläther[2]) leicht erhältliche *Oxy-6-phenylen-diazosulfid* (XI, X = H) verhält sich im großen und ganzen der Oxy-5-verbindung analog. Auch hier wird nur das zur Hydroxylgruppe α-ständige Wasserstoffatom leicht substituiert.

Daß der Substituent wirklich die 7-Stellung einnimmt, hat sich für das Chlorierungsprodukt sicher bestimmen lassen; es ist identisch mit dem Chlor-oxy-phenylendiazo-

[1]) Fries u. Engel, A. **439**, 232 (1924).
[2]) Fries u. Engelberts, A. **407**, 207 (1915).

Digitized by Google

sulfid, das man aus *Chlor-7-methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol*[1]) auf dem aus dem folgenden Schema ersichtlichen Wege erhält:



Was für das Chlor gilt, wird auch für die anderen Substituenten zutreffen.

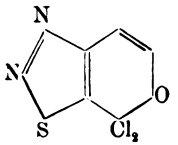
Durch Salpetersäure wird aus der Monobromverbindung (XI, X = Br), wie bei der isomeren IX, das Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt. Um so merkwürdiger ist es, daß das entsprechende Chlorderivat wie eine benzoide Verbindung, Substitution in der 6-Stellung erleidet. Glatt erfolgt die Nitrierung aber nicht, und das Freiwerden von Chlor deutet darauf hin, daß sie zum Teil den gleichen Weg geht, wie bei dem Bromderivat. Auch bei der weiteren Einwirkung von Brom auf das Monobromderivat findet man, daß wohl ein zweites Halogenatom einführbar ist, aber erst durch stundenlanges Kochen mit einem großen Überschuß von Brom in Eisessiglösung. Der Widerstand gegen die Besetzung der 5-Stellung ist jedenfalls weit größer, als er es bei einer benzoiden Oxyverbindung sein würde.

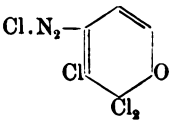
Die weitere Chlorierung des *Chlor-7-oxy-6-phenylendiazosulfids* verläuft zunächst so wie in der isomeren Reihe; die neben der Hydroxylgruppe freie Orthostellung wird nicht besetzt, vielmehr bildet sich ein Ketochlorid, das der Formel XIII entsprechen muß, da es bei der Reduktion die Monochlorverbindung zurückliefert. Bei länger dauernder Einwirkung des Chlors nimmt die Reaktion aber einen

[1]) Fries u. Buchler, Diese Mitteilungen S. 242.

Digitized by Google

ganz anderen Verlauf als bei der isomeren Verbindung; der Heteroring, der dort unangegriffen bleibt, wird geöffnet und unter Ersatz des Schwefels durch Chlor entsteht ein *Diazoniumsalz,* dem wahrscheinlich die Formel XIV zukommt. Näheres darüber findet man im experimentellen Teil.

XIII 

XIV 

Es liegt hier ein drastisches Beispiel vor für den bedeutenden Einfluß, den die Stellung eines Substituenten im Benzolkern auf die Beständigkeit eines ihm anellierten Ringsystems ausübt.

Aus dem, was die Untersuchung in der Reihe des *Phenylendiazosulfids* bisher ergeben hat, läßt sich bereits ersehen, daß man es mit einem Bicyclus zu tun hat, der sich weit mehr als das *Benzimidazol* oder das *Benzothiazol* den naphtoiden Gebilden anschließt. Das experimentelle Material ist aber noch zu gering und unvollkommen, als daß man, so wie bei dem *Benzo-triazol,* mit Bestimmtheit sagen kann, es handelt sich um einen ausgesprochen naphtoiden Bicyclus.

Beschreibung der Versuche.

1. Amino-5-, Oxy-5-phenylendiazosulfid und Umwandlungsprodukte.

Nitro-4-amino-2-thiophenol (I).

Zu einer siedenden Lösung von 54 g *Nitro-5-brom-2-anilin* ($^1/_4$ Mol) in 150 ccm Alkohol fügt man die heiße Lösung von 9 g Schwefel in 45 g krystallisiertem Natriumsulfid langsam hinzu. Wenn die zunächst heftige Reaktion nachgelassen hat, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete tiefdunkelrote Lösung erstarrt zu einem krystallinen Brei, der abgesaugt wird und in der Hauptsache aus dem Natriumsalze des Mercaptans besteht,

Digitized by Google

das für die Weiterverarbeitung unmittelbar benutzt werden kann. Ausbeute 65 Proc. d. Th.

Will man das freie Mercaptan gewinnen, so wird das Natriumsalz mit Wasser ausgezogen, die filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert und das ausfallende Reaktionsprodukt durch Umkrystallisation aus Eisessig gereinigt. Große gelbe Nadeln, Schmelzp. 183°. In Benzin schwer löslich, besser in Benzol, mittelmäßig in Alkohol und Eisessig.

0,1027 g Subst: 0,1571 g CO_2, 0,0336 g H_2O. — 0,1068 g Subst.: 0,1505 g $BaSO_4$.

$C_6H_6N_2O_2S$	Ber.	C 42,33	H 3,55	S 18,84
	Gef.	„ 41,73	„ 3,66	„ 19,30.

Methylsulfid. Aus dem Natriumsalz des Mercaptans mit Dimethylsulfat. Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. Schmelzp. 105°.

0,1856 g Subst.: 0,2308 g $BaSO_4$.

$C_7H_8N_2O_2S$ Ber. S 17,40 Gef. S 17,08.

Diamino-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyl-disulfid).

Entsteht durch Oxydation des Mercaptans mittels Luftsauerstoffs und anderer Oxydationsmittel. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Eisessig um. Derbe, glänzende rote Krystalle vom Schmelzp. 211°. In Benzin sehr schwer löslich, mäßig in Alkohol und Benzol, ziemlich gut in Eisessig.

0,1064 g Subst.: 0,1516 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_4N_4S_2$ Ber. S 19,04 Gef. S 19,57.

Methyl-2-nitro-5-(benzo-thiazol).

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Mercaptans wird mit Essigsäureanhydrid versetzt. Zunächst wird das Mercaptan gefällt, das auf weiteren Zusatz von Essigsäureanhydrid und unter Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung geht. Aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Thiazol aus. Es läßt sich aus Alkohol, Benzin oder Eisessig umkrystallisieren. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 139°.

0,0707 g Subst.: 0,0870 g $BaSO_4$.

$C_8H_6O_2N_2S$ Ber. S 16,51 Gef. S 16,90.

Digitized by Google

Das Thiazol ist beständig gegen Alkali und ohne Färbung in konz. Schwefelsäure löslich.

Nitro-5-phenylendiazosulfid (II).

Eine Lösung von 5 g des Natriumsalzes des oben beschriebenen Mercaptans und 1,8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser wird langsam unter Umschütteln in ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol eingetropft. Das Diazosulfid scheidet sich sofort als gelbes Produkt aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in schwach gelb gefärbten büschelförmigen Nadeln vom Schmelzp. 144°.

0,1045 g Subst.: 20,7 ccm N (18°, 748,5 mm). — 0,1078 g Subst.: 0,1424 g $BaSO_4$.

$C_6H_3N_3O_2S$ Ber. N 23,20 S 17,70 Gef. N 22,87 S 18,18.

Das Diazosulfid ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzin. Gegen Laugen ist es beständig und in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich.

Amino-5-phenylendiazosulfid (III).

Die Reduktion des *Nitro-5-phenylendiazosulfids* wird mit Zinn und Salzsäure bei Anwesenheit von Alkohol in der üblichen Weise ausgeführt und das Zinn entfernt. Beim Eindampfen der entzinnten Lösung krystallisiert das salzsaure Salz des Aminophenylendiazosulfids in langen, farblosen Nadeln aus, die bei ungefähr 230° unter Zersetzung schmelzen. Bei weiterem Eindampfen wird ein weniger reines Produkt erhalten, das durch Anreiben mit Alkohol, Absaugen und durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit rauchender Salzsäure gereinigt werden kann. Aus dem salzsauren Salz wird mit Ammoniak das freie *Amino-5-phenylendiazosulfid* gewonnen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in gelben Nadeln, aus Benzol in prächtigen, gelben tafelförmigen Gebilden. Die gelbe Farbe rührt nicht von Verunreinigungen her, sondern ist der Verbindung eigentümlich. Schmelzp. 94°.

Digitized by Google

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin und Wasser.

0,1384 g Subst.: 0,2408 g CO_2, 0,0421 g H_2O. — 0,0658 g Subst.: 16 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1182 g Subst.: 0,1837 g $BaSO_4$.

$C_6H_5N_3S$	Ber.	C 47,64	H 3,34	N 27,81	S 21,22
	Gef.	„ 47,45	„ 3,40	„ 28,20	„ 21,35.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Eisessig in feinen, farblosen Nadeln. Schmelzp. 161°.

0,0800 g Subst.: 15,3 ccm N (19°, 746 mm).

$C_8H_7ON_3S$ Ber. N 21,76 Gef. N 21,95.

Benzylidenverbindung (V). Beim Kochen mit der nötigen Menge Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Scheidet sich beim Erkalten in drusenartigen Gebilden ab, krystallisiert aus Benzin in Täfelchen. Schmelzp. 90°.

0,0950 g Subst.: 14,6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{13}H_9N_3S$ Ber. N 17,57 Gef. N 17,99.

Mit dem salzsauren Salz des *Amino-phenylendiazosulfids* reagiert es unter Bildung der im folgenden beschriebenen Acridinverbindung.

Verbindung $C_{19}H_{11}N_5S_2$ (IV).

2,39 g der Benzylidenverbindung und 1,88 g salzsaures *Amino-5-phenylendiazosulfid* werden in wenig Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade unter Rückfluß etwa 10 Stunden zusammen gekocht. Die Lösung färbt sich allmählich braun und die Acridinverbindung scheidet sich in sandiger Form ab. Krystallisiert aus Nitrobenzol in grünlichgelben Blättchen. Schmelzp. 216°.

0,0508 g Subst.: 8,3 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{19}H_{11}N_5S_2$ Ber. N 18,76 Gef. N 18,93.

Zeigt in alkoholischer Lösung gelbgrüne Fluorescenz. Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in Nitrobenzol etwas leichter. Bildet gelbe Salze. Den Eigenschaften nach liegt also nicht das zu erwartende Dihydrid der Verbindung IV vor, sondern diese selbst.

Digitized by Google

Amino-5-benzolazo-4-phenylendiazosulfid

entsteht, wenn in einer schwach salzsauren Lösung äquivalenter Mengen von *Amino-5-phenylendiazosulfid* und *Phenyldiazoniumchlorid* unter Rühren und Kühlen die Salzsäure allmählich mit Natriumacetat abgestumpft wird. Das in roten Flocken sich ausscheidende Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in leuchtend roten Blättchen, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure wird die Verbindung unverändert zurückgewonnen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Es liegt also eine *Azo-* und nicht eine *Diazo-aminoverbindung* vor.

0,0876 g Subst.: 21,4 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{12}H_9N_5S$ Ber. N 27,45 Gef. N 27,95.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat. Krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in gelbroten Nadeln. Schmelzp. 231°.

0,0296 g Subst.: 6,15 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{14}H_{11}ON_5S$ Ber. N 23,57 Gef. N 23,97.

Pentachlor-4,4,6,6,7-oxo-5-tetrahydro-4,5,6,7-phenylendiazosulfid (V).

1 Teil salzsaures *Amino-5-phenylendiazosulfid* wird mit 9 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Salzsäure versetzt, und das Gemisch 3 Tage der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Hierbei geht nach und nach das salzsaure Aminophenylendiazosulfid in Lösung, während sich dafür neue, weiße Krystalle absetzen. Diese werden nach beendeter Reaktion abfiltriert und zur Entfernung des Ammoniumchlorids mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das Ketochlorid wird so in schönen farblosen, rechteckigen Krystallen erhalten, die bei 149° unter Zersetzung schmelzen. Es läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren und wurde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zur Konstanz gebracht, da bei höheren Temperaturen Zersetzung eintritt.

0,1744 g Subst.: 0,1188 g $BaSO_4$. — 0,1086 g Subst.: 0,2268 g AgCl. — 0,1374 g Subst.: 9,8 ccm N (17°, 756 mm).

$C_6HON_2SCl_5.H_2O$	Ber.	S 9,32	Cl 51,48	N 8,14
	Gef.	„ 9,36	„ 51,66	„ 8,35.

Das Ketochlorid macht aus Jodkalium Jod frei. In Eisessig und Alkohol mäßig löslich, schwer in Benzol und Toluol, sehr schwer in Benzin.

Digitized by Google

Trichlor-4,6,7-oxy-5-phenylendiazosulfid (VI)

wird aus dem Ketochlorid durch Reduktion mit Zinnchlorür-Eisessig gewonnen. Nach längerem Stehen werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus der Mutterlauge mit Wasser der Rest des Trichlorphenylendiazosulfids ausgefällt. Läßt sich aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisieren. Nadeln, Schmelzp. 187°. In Benzol und Benzin schwer löslich.

0,1969 g Subst.: 0,3326 g AgCl, 0,1832 g $BaSO_4$. — 0,1017 g Subst.: 10,0 ccm N (18,5°, 750 mm).

$C_6HON_2SCl_3$	Ber.	Cl 41,64	S 12,56	N 10,97
	Gef.	„ 41,79	„ 12,78	„ 11,36.

Mit Natronlauge bildet die Verbindung ein in Wasser schwer lösliches, gelbgefärbtes Natriumsalz.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol oder Benzin in farblosen, länglichen, prismenförmigen Krystallen. Schmelzp. 112°.

0,1274 g Subst.: 0,1833 g AgCl, 0,1003 g $BaSO_4$.

$C_8H_3O_2N_2SCl$	Ber.	Cl 35,76	S 10,78
	Gef.	„ 35,59	„ 10,81.

Hexachlor-4,4,6,6,7,7-oxo-5-tetrahydro-4,5,6,7-phenylendiazosulfid (VIII).

Darstellung aus der vorher beschriebenen Trichlorverbindung durch 3 tägiges Chlorieren in Eisessiglösung bei Anwesenheit von Salzsäure (auf 9 Teile Eisessig 1 Teil Salzsäure). Das Trichlor-oxy-phenylendiazosulfid geht dabei nach und nach in Lösung und dafür scheidet sich das Ketochlorid ab. Aus Benzin krystallisiert es in farblosen Nadeln, Schmelzp. 151°.

0,1243 g Subst.: 0,2974 g AgCl, 0,0800 g $BaSO_4$. — 0,1688 g Subst.: 11,9 ccm N (18,5°, 759 mm).

$C_6ON_2SCl_6$	Ber.	Cl 58,96	S 8,89	N 7,76
	Gef.	„ 59,19	„ 8,84	„ 8,25.

Das Ketochlorid macht aus Jodkalium Jod frei. In Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol, Benzin und Eisessig. Bei längerem Liegen in der Sonne färbt es sich rötlich. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür wird die Trichlorverbindung zurückgewonnen.

Digitized by Google

Dichlor-6,7-phenylendiazosulfid-chinon-4,5 (VII).

1 Teil *Trichlor-4,6,7-oxy-5-phenylendiazosulfid* wird in wenig Eisessig gelöst und siedend heiß nach und nach mit 1 Teil konz. Salpetersäure (1,4) versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Darauf wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich in einer Probe beim Erkalten und Reiben das Chinon abscheidet. Es krystallisiert aus Benzol und Chloroform in gelbroten prismatischen Gebilden, Schmelzpunkt 164°. Schwer löslich in Benzin, mäßig in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

0,1154 g Subst: 0,1402 g AgCl, 0,1176 g $BaSO_4$.

$C_6O_2N_2SCl_2$ Ber. Cl 30,17 S 13,65 Gef. Cl 30,06 S 14,0.

Das Chinon ist unlöslich in Benzin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol und Eisessig. Kocht man eine Lösung von 2 Teilen des Chinons und 1 Teil o-Phenylendiamin in Eisessig, so scheidet sich eine *Chinoxalinverbindung* ab, die aus Eisessig in grünlich gelben Blättchen krystallisiert. Schmelzp. 287°.

0,1100 g Subst.: 17,6 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{12}H_4N_4SCl_2$ Ber. N 18,25 Gef. N 18,40.

Dioxy-4,5-dichlor-6,7-phenylendiazosulfid

wird durch Reduktion des vorher beschriebenen o-Chinons mit Zinnchlorür gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert es in feinen hellgelben Nadeln. Schmelzp. 219°. In Alkohol leicht, in Benzin schwer löslich.

0,0772 g Subst.: 0,0938 g AgCl, 0,0748 g $BaSO_4$.

$C_6H_2O_2N_2SCl_2$ Ber. Cl 29,92 S 13,53 Gef. Cl 30,06 S 13,31.

Löst sich in Natronlauge mit intensiv roter Farbe.

Diacetylverbindung. Aus Alkohol derbe, farblose Krystalle. Schmelzp. 137°.

0,1042 g Subst.: 0,0940 g AgCl.

$C_{10}H_6O_4N_2SCl_2$ Ber. Cl 22,02 Gef. Cl 22,32.

Oxy-5-phenylendiazosulfid (IX, X = H).

1 Teil *Amino-5-phenylendiazosulfid* wird in 10 Teilen konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst; hierzu werden unter Eiskühlung 0,46 Teile fein gepulvertes Natriumnitrit,

Digitized by Google

in 10 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst, gegeben. Unter häufigem Umschütteln bleibt das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei einer Temperatur von 5° stehen. Darauf wird unter Rühren und Außenkühlung auf 20 Teile Eis gegossen. Nach mehrstündigem Stehen und nach Zusatz von etwas Tierkohle wird das Gemisch mit ganz kleiner Flamme solange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Dann wird in die 15fache Menge Wasser eingegossen, vom Ungelösten abfiltriert und das Reaktionsprodukt dem Filtrat durch Äther entzogen. Krystallisiert aus Wasser in langen, farblosen, verfilzten Nadeln. Schmelzp. 161°. Ausbeute 60% d. Th.

Löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Wasser, schwer in Benzin. In Natronlauge mit gelber Färbung löslich.

0,1108 g Subst.: 0,1920 g CO_2, 0,0268 g H_2O. — 0,0968 g Subst.: 0,1492 g $BaSO_4$. — 0,0562 g Subst.: 9,2 ccm N (19°, 747 mm).

$C_6H_4ON_2S$	Ber.	C 47,33	H 2,65	S 21,08	N 18,42
	Gef.	„ 47,26	„ 2,71	„ 21,17	„ 18,81.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln. Schmelzp. 122°.

0,1656 g Subst.: 0,2026 g $BaSO_4$.

$C_8H_6O_2N_2S$ Ber. S 16,52 Gef. S 16,80.

Brom-4-oxy-5-phenylendiazosulfid (IX, X = Br)

wird durch Bromierung der Oxyverbindung in Eisessiglösung mit der theoretisch nötigen Menge des Halogens erhalten. Läßt sich aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. Farblose Nadeln. Schmelzp. 196°.

0,1101 g Subst.: 0,898 g AgBr, 0,1124 g $BaSO_4$.

$C_6H_3ON_2SBr$ Ber. Br 34,59 S 13,88 Gef. Br 34,71 S 14,02.

Versuche, in das *Brom-4-oxy-5-phenylendiazosulfid* auf die übliche Weise ein *zweites* Bromatom einzuführen, sind nicht gelungen.

Chlor-4-oxy-5-phenylendiazosulfid (IX, X = Cl).

Darstellung analog der Monobromverbindung. Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Nadeln, Schmelzp. 197°. In Alkohol leicht löslich, in Benzol, Benzin und Wasser schwer.

Digitized by Google

0,1223 g Subst.: 0,0935 g AgCl, 0,1543 g $BaSO_4$.
$C_6H_3ON_2SCl$ Ber. Cl 19,01 S 17,19 Gef. Cl 18,91 S 17,33.

Versuche, durch Chlorierung in Eisessiglösung ein zweites Halogenatom einzuführen, sind nicht gelungen. Das Chlor entweicht zum Teil unverbraucht, zum Teil bildet sich ein Reaktionsprodukt, das aus Jodkalium Jod frei macht, also ein Ketochlorid. Bei lange währender Chlorierung entsteht das aus der Aminoverbindung erhaltene Ketochlorid.

Nitro-4-oxy-5-phenylendiazosulfid (IX, X = NO_2).

a) Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1 g *Brom-4-oxy-5-phenylendiazosulfid* in 5 ccm Chloroform gibt man auf einmal 1 ccm eiskalte Salpetersäure (1,52), schüttelt das Gemisch 1 Minute lang, verdünnt hiernach mit Eiswasser und schickt nach Trennung von der wäßrigen Flüssigkeit die Chloroformlösung zur Befreiung von anhaftendem Wasser durch ein doppeltes Filter. Beim Abdunsten des Chloroforms scheidet sich ein gelbbraunes Produkt ab, aus dem durch Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol gelbe Krystalle erhalten werden, die sich bei 206° zersetzen. Sie sind halogenfrei.

b) *Oxy-5-phenylendiazosulfid* wird in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und kurz erhitzt. Durch Zusatz von Wasser wird das *Nitro-4-oxy-5-phenylendiazosulfid* ausgefällt, das aus Alkohol in derben, gelben Krystallen, die sich bei 206° zersetzen, krystallisiert.

Der Mischschmelzpunkt der nach beiden Methoden dargestellten Nitrierungsprodukte zeigt keine Depression. Das Nitro-4-oxy-5-phenylendiazosulfid ist leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

2. Oxy-6-phenylendiazosulfid und Umwandlungsprodukte.

Oxy-6-phenylen-diazosulfid (XI, X = H).

1 Teil *Methoxy-6-phenylendiazosulfid*[1]) wird mit 15 Teilen Bromwasserstoff–Eisessig im Bombenrohr 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Erkalten zum größten Teil aus, der Rest wird aus der Mutterlauge durch teilweises Abdunsten des Lösungsmittels erhalten. Zur Reinigung löst man in Alkali, filtriert vom Ungelösten ab und fällt mit Salzsäure wieder aus. Die Oxyverbindung krystallisiert aus Eisessig in kleinen,

[1]) A. 407, 207 (1915).

Digitized by Google

prismenförmigen Krystallen. Schmelzp. 211°. In Wasser wenig, in Äthylalkohol und Eisessig mittelmäßig löslich; in Benzin und Benzol schwer. In wäßrigen Alkalien farblos löslich. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

0,1640 g Subst.: 0,2855 g CO_2, 0,0411 g H_2O. — 0,1692 g Subst.: 29,10 ccm N (22°, 722 mm).

$C_6H_4OSN_2$	Ber. C 47,31	H 2,65	N 18,45
	Gef. „ 47,48	„ 2,80	„ 18,95.

Brom-7-oxy-6-phenylendiazosulfid (XI, X = Br).

Zu einer heißen Lösung von 1,52 g ($^1/_{100}$ Mol) *Oxy-6-phenylendiazosulfid* in 100 ccm Eisessig gibt man eine Lösung von 1,6 g Brom in 3 ccm Eisessig auf einmal hinzu. Die dunkelrote Lösung entfärbt sich fast vollständig, und derbe, gelbliche Krystalle setzen sich ab, die sich in der Kälte stark vermehren. Zur Reinigung wird das Bromierungsprodukt in Alkali gelöst, wieder mit verdünnter Salzsäure gefällt und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmelzp. 210°. Löslichkeiten wie bei der bromfreien Verbindung.

0,1733 g Subst.: 0,1415 g AgBr. — 0,1804 g Subst.: 18,8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_6H_3OSN_2Br$ Ber. Br 34,59 N 12,13 Gef. Br 34,74 N 12,22.

Dibrom-5,7-oxy-6-phenylendiazosulfid.

Die Dibromverbindung bildet sich nicht leicht. Sie entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, wenn man 2 Mol Brom auf 1 Mol *5-Oxyphenylendiazosulfid* einwirken läßt, sondern erst mit einem großen Überschuß von Brom in der Wärme.

Eine heiße Lösung von 1,52 g *Oxy-6-phenylendiazosulfid* in 10 ccm Eisessig wird langsam mit 4,8 g Brom versetzt und 3—4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten setzen sich Krystalle ab, die, mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nadeln bilden und bei 228° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig und Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, in Benzol schwer, in Benzin sehr schwer.

Digitized by Google

0,1356 g Subst.: 0,1644 g AgBr.

$C_6H_2OSN_2Br_2$ Ber. Br 51,57 Gef. Br 51,59.

Nitro-7-oxy-6-phenylendiazosulfid (XI, X = NO_2).

Diese Nitroverbindung erhält man merkwürdigerweise bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf das *Brom-7-oxy-6-phenylendiazosulfid.* Man hätte entweder eine Nitrobromoxyverbindung oder, wie in der Naphtalinreihe, ein Nitrobromketon erwarten müssen. Dieses dürfte wohl auch als Zwischenprodukt entstehen. Nachweisen ließ es sich nicht.

Zur Lösung von 1 g der *Brom-oxyverbindung* in 5 ccm Eisessig gibt man langsam unter Erwärmen 0,5 g Salpetersäure (d = 1,4), die mit 2 ccm Eisessig verdünnt sind. Nach Beendigung der Reaktion und beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Bei der Nitrierung ist das Brom vollständig durch die Nitrogruppe verdrängt worden und läßt sich in der Mutterlauge mit Silbernitratlösung als Bromion nachweisen. Im Rohprodukt haften nur noch Spuren von Halogen. (0,1505 g Subst.: 0,0919 g AgBr). Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das reine Nitroprodukt als grünlichgelbe Schuppen, die bei 180° schmelzen. In Eisessig, Alkohol und Benzin kalt schwer, heiß leichter löslich. Gelbes Natriumsalz.

0,1626 g Subst.: 0,2187 g CO_2, 0,0330 g H_2O. — 0,1765 g Subst.: 32,9 ccm N (20,5°, 750 mm).

$C_6H_3O_3N_3S$	Ber. C 36,53	H 1,53	N 21,32
	Gef. „ 36,68	„ 2,27	„ 21,40.

Die *Nitro-oxyverbindung* läßt sich natürlich einfacher durch Nitrieren der freien Oxyverbindung in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (1,4) gewinnen.

Chlorierung des Oxy-6-phenylendiazosulfids.

Es gelang nur die Darstellung eines *Monochlor-oxy-phenylendiazosulfids.* Läßt man mehr Chlor einwirken, als für den Eintritt eines Halogenatoms nötig ist, so tritt zunächst Ketochloridbildung ein und dann wird unter Sprengung des Diazosulfidringes und Eliminierung des Schwefels eine Diazoniumverbindung gebildet.

Digitized by Google

Bei der erschöpfenden Chlorierung endlich wird auch der Stickstoff noch abgespalten, und es entsteht ein Ketochlorid, das bei der Reduktion das *Tetrachlor-2,3,4,6-phenol* liefert.

Chlor-7-oxy-6-phenylendiazosulfid (XI, X = Cl).

In die warme Eisessiglösung des *Oxy-6-phenylendiazosulfids* leitet man die für den Eintritt eines Halogenatoms berechnete Menge Chlor ein. Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nädelchen. Schmelzp. 200°. Zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie die chlorfreie Verbindung.

0,1541 g Subst.: 0,1189 g AgCl.

$C_6H_3ON_2ClS$ Ber. Cl 19,00 Gef. Cl 19,09.

Daß das Chlor tatsächlich die 7-Stellung eingenommen hat, ließ sich durch die im folgenden beschriebene Umwandlung des *Chlor-7-methoxy-6-phenyl-2-benzothiazols*[1]) in das hier beschriebene Chlorierungsprodukt beweisen.

Chlor-7-methoxy-6-phenylen-diazosulfid (XII).

10 g *Methoxy-6-chlor-7-phenyl-2-benzothiazol* werden mit 30 g gepulvertem Ätzkali und 40 ccm absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 72 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rohrinhalt in Wasser gelöst, die grün fluorescierende Lösung des *Amino-2-methoxy-5-chlor-6-phenylmercaptans* durch Filtration von etwa ungespaltenen Anteilen getrennt und mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Diese Flüssigkeit läßt man unter gutem Rühren in eisgekühlte, überschüssige Salzsäure eintropfen, wobei die Diazotierung erfolgt und neben Benzoesäure das Diazosulfid sich ausscheidet. Zur Entfernung jener behandelt man die abfiltrierten Flocken mit verdünnter Natronlauge; das ungelöst bleibende Diazosulfid wird filtriert, mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus etwa 50-proc. Alkohol umkrystallisiert. Seidenglänzende Nadeln, welche bei 114° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Löst sich in allen ge-

[1]) Fries u. Buchler, a. a. O.

Digitized by Google

bräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auf. Konz. Schwefelsäure liefert eine farblose Lösung; Alkalien greifen das Diazosulfid nicht an.

0,2210 g Subst.: 0,1604 g AgCl. — 0,1099 g Subst.: 0,1277 g $BaSO_4$.

$C_7H_5ON_2ClS$ Ber. Cl 17,68 S 15,98 Gef. Cl 17,96 S 15,96.

Die sonst mögliche alkalische Spaltung der Thiazole bei 200°, nach der Methode von Jakobson[1]), versagt im vorliegenden Falle. Es entstehen dabei tiefgefärbte, amorphe Produkte, aus denen nur Benzoesäure, nicht aber das andere Spaltprodukt des Thiazols bzw. das aus ihm entstehende Diazosulfid isoliert werden konnte.

Spaltung mit Bromwasserstoff. 2 g der Methoxyverbindung werden mit 10 ccm Bromwasserstoff–Eisessiglösung (Kahlbaum) unter Zusatz einer Messerspitze Natriumsulfits im Druckrohr 8 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt auf dem Wasserbad zur Trockne eingeengt, das ausgeschiedene Produkt mit verdünnter Natronlauge behandelt und die entstehende Lösung filtriert. Das gelbe Filtrat wird mit Tierkohle einige Zeit durchgeschüttelt und nach dem Filtrieren vorsichtig angesäuert; dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in Flocken aus. Es wird aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei 200° und zeigt alle Eigenschaften des vorher beschriebenen *Chloroxy-6-phenylendiazosulfids.* Der Mischschmelzpunkt ist 200° (also keine Depression!).

Nitro-5-chlor-7-oxy-6-phenylendiazosulfid.

Die Nitrierung des *Chlor-7-oxy-6-phenylendiazosulfids* in Eisessig erfolgt nicht leicht. Mit der berechneten Menge Salpetersäure (d = 1,52) kommt man nicht zum Ziel, man muß vielmehr einen großen Überschuß anwenden. Das Nitrierungsprodukt scheidet sich nach längerem Stehen aus. Es ist im Gegensatz zu dem Nitrierungsprodukt der entsprechenden Bromverbindung halogenhaltig. Nebenher scheint eine Reaktion wie bei der Bromverbindung zu laufen; denn es wird deutlich

[1]) A 277, 217 (1893).

Digitized by Google

freies Chlor gebildet. Die zu erwartende chlorfreie Nitroverbindung ließ sich aber nicht nachweisen.

Aus Eisessig krystallisiert das Reaktionsprodukt in gelblichen Nadeln. Schmelzp. 170°. In Eisessig und Äthylalkohol ziemlich leicht, in Benzin schwer löslich.

0,1524 g Subst.: 0,0947 g AgCl.

$C_6H_2O_3SN_3Cl$ Ber. Cl 15,31 Gef. Cl 15,37.

Spaltung des Oxy-6-phenylendiazosulfids durch Chlorierung zu einem Diazoniumsalz.

Läßt man die für den Eintritt von 2 Chloratomen nötige Menge des Halogens auf die Oxyverbindung zur Einwirkung kommen, so scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen der Monochlorverbindung aus. Die Lösung, die kein freies Chlor enthält, macht aus Jodkalium Jod frei und verbraucht Zinnchlorür, sie enthält also ein Ketochlorid, das auch auf Wasserzusatz als Öl zur Abscheidung kommt, sich aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht rein darstellen läßt. Vermutlich ist das *Oxo-6-dichlor-7,7-phenylendiazosulfid-dihydrid-6,7* (XIII) entstanden, denn bei der Reduktion der Lösung mit Zinnchlorür erhält man das Monochlor-phenylendiazosulfid vom Schmelzp. 200°.

Wird unter den gleichen Bedingungen wie oben die vierfache Menge Chlor in Reaktion gebracht, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der Lösung derbe Krystalle ab, die sich aus Eisessig umkrystallisieren lassen. Lange, schmale, prismenförmige Gebilde von gelber Farbe. Schmelzen unter Zersetzung zwischen 155 und 160°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie. Sie lösen sich in Salzsäure. Mit R-Salz kuppeln sie zu einem roten Farbstoff. Es liegt also ein Diazoniumsalz vor. Da die Verbindung durch Wasser Zersetzung erleidet, und aus Jodkalium Jod frei macht, auch in stark verdünnter Lösung, so scheint in ihr gleichzeitig ein Ketochlorid (a) vorzuliegen. Sowohl beim Liegen an der Luft als auch im Exsiccator zersetzt sie sich rasch; sie konnte darum nicht zur Analyse fertig gemacht werden. Unsere Vermutung, daß ihr die Formel (a) zukommt, stützt sich auf das Ergebnis der Reduktion.

Wird die Lösung in konz. Salzsäure mit Zinnchlorür versetzt, so erhält man einen Krystallbrei, den man scharf absaugt. Man reinigt durch Lösen in Wasser und Fällen mit konz. Salzsäure. Farblose Nadeln, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Verhalten gegen Aldehyde geht hervor, daß ein Hydrazinderivat vorliegt.

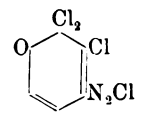
0,1061 g Subst.: 0,1956 g AgCl.

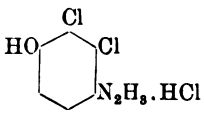
$C_6H_6ON_2Cl_2.HCl$ Ber. Cl 46,36 Gef. Cl 45,61

Da die Stellung des einen Chloratoms feststeht und man annehmen muß, daß das zweite Halogenatom da steht, wo der Schwefel gebunden war, so dürfte der Verbindung die Formel b zukommen.

Digitized by Google

Die Nachbarschaft der Halogenatome folgt auch aus dem nachher beschriebenen Abbau zum *Tetrachlor-2,3,4,6-phenol.* Ihr auf ähnliche Weise erhaltener Methyläther ist weiter unten beschrieben.

a 

b 

Abbau des Oxy-6-phenylendiazosulfids zum Tetrachlor-2,3,4,6-phenol.

Eine Eisessiglösung des *Oxy-6-phenylendiazosulfids* wird mit Chlor gesättigt und bleibt 24 Stunden der Einwirkung des Halogens unterworfen. Darnach wird das überschüssige Chlor durch Kohlendioxyd vertrieben und die Lösung mit Zinnchlorür reduziert. Durch fraktionierte Krystallisation des alkalilöslichen Reduktionsproduktes aus Petroläther erhält man in geringer Menge eine schwer lösliche, gegen 200° schmelzende Verbindung (die nicht näher untersucht wurde) und zur Hauptsache eine leicht lösliche, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedep. 60°) bei 67° schmilzt. Ganz rein ließ sie sich durch Umkrystallisieren nicht erhalten, sie schmolz unscharf. Der Vergleich mit einem bei 70° schmelzenden Präparat von *Tetrachlor-2,3,4,6-phenol* ergab, daß diese Verbindung in unreinem Zustande vorliegt. Durch Überführung in die bei 116° schmelzende Benzoylverbindung[1]) (Ber. Cl 42,24, Gef. Cl 42,66) wurden Zweifel an diesem Befund ausgeschlossen.

Abbau des Methoxy-6-phenylendiazosulfids[2]) *durch Chlorierung.*

Chloriert man die in 4 Teilen Eisessig gelöste Verbindung, bis die anfangs auftretende braune Farbe in Gelb umschlägt, so scheiden sich derbe, gelbe Krystallblättchen aus, die nach dem Absaugen sofort rot und klebrig werden. Die Farbstoffbildung mit R-Salz zeigt, daß eine Diazoniumverbindung vorliegt. Sie muß der aus dem freien Oxyderivat entstehenden (Formel a) entsprechen, denn bei der Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig erhält man das salz-

[1]) B. **53**, 28 (1920). [2]) A. **407**, 208 (1914).

Digitized by Google

saure Salz des *Dichlor-1,2-methoxy-3-phenylhydrazins* (analog b). Es schmilzt unscharf bei 200° und zersetzt sich plötzlich bei 209°.

0,1810 g Subst.: 18,2 ccm N (17°, 755 mm). — 0,1327 g Subst.: 0,2340 g AgCl.

$C_7H_8ON_2Cl_2.HCl$ Ber. N 11,51 Cl 43,70 Gef. N 11,76 Cl 43,62.

Mit p-Nitro-benzaldehyd in alkoholischer Lösung bildet sich nach Zusatz von Natriumacetat leicht ein Hydrazon. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, rotbraunen Nädelchen. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung.

0,1439 g Subst.: 14,6 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_3Cl_2$ Ber. N 12,36 Gef. N 12,15.

III. Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols;

von *K. Fries, E. Modrow, B. Raeke* und *K. Weber*†[1]).

Der Verlauf, den die Reaktionen bei der Einwirkung von Halogenen oder Salpetersäure auf *β-Naphtol* und seine in *α*-Stellung zum Hydroxyl substituierten Abkömmlinge nehmen, ist so auffällig verschieden von demjenigen, welchen man bei Phenolen in korrespondierenden Fällen beobachtet, daß die durch Übertragung dieser Reaktionen auf *β*-Oxyderivate von Bicyclen gewonnenen Ergebnisse besonders wertvoll zur Entscheidung der Frage sind, ob der Bicyclus benzoide oder naphtoide Natur besitzt.[2]) Unsere Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols bewegen sich darum zuerst in der angegebenen Richtung.

Statt des *β-Oxy-benzimidazols* selbst benutzten wir für die vergleichenden Versuche meistens das besonders leicht zugängliche *Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-benzimidazol* (I, R=C_6H_5, R′=CH_3), außerdem noch solche Derivate dieser Verbindung, in denen die Parastellung im Phenyl durch Halogen oder Methyl besetzt ist, weil die Untersuchungen in der Reihe des *N-Phenyl-azimidobenzols* ergeben hatten, daß jene Stellung leicht substituierbar ist; das konnte bei den Untersuchungen

[1]) 1918 auf dem Felde der Ehre gefallen.

[2]) Vgl. I. Mitteilung und allgemeiner Teil dieser Mitteilung.

Digitized by Google

störend wirken. Dadurch, daß wir die Versuche noch auf eine Reihe anderer, im Heteroring alkylierter oder alphylierter Derivate des *β-Oxy-benzimidazols* ausdehnten, haben wir uns die Gewißheit verschafft, daß solche Substitutionen im Imidazolring die Richtung nicht ändern, in der die Reaktionen bei den zuerst genannten Beispielen verlaufen.

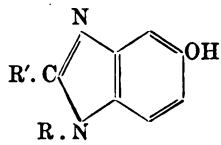
Die Oxyderivate wurden aus den entsprechenden, zum Teil schon bekannten *β-Aminoverbindungen* durch Diazotieren und Verkochen gewonnen. Durch Einwirkung von Chlor auf diese Oxyverbindungen kommt man nun in allen Fällen zu dem gleichen Ergebnis: das zuerst eintretende Halogen nimmt, wie es beim β-Naphtol der Fall ist, nur die zum Hydroxyl benachbarte α-Stellung ein, die zweite Orthostellung bleibt zunächst unbesetzt. Was hier für das Chlor gesagt ist, scheint für alle Substituenten zu gelten. Bei typisch benzoiden Bicyclen, z. B. dem *β-Oxytetralin* oder dem *β-Oxy-cumaranon*, werden dagegen bei allen Substitutionen beide Orthostellungen in Anspruch genommen. Vielfach wird sogar die β-ständige Orthostellung bevorzugt[1]); jene Verbindungen verhalten sich so wie m-Kresol, bei dem ebenfalls die zwischen der Seitenkette und dem Hydroxyl befindliche Orthostellung bei Substituenten gegenüber der freiliegenden zurücktritt.

Auch bei den Versuchen, in die *α-Chlor-β-oxy-benzimidazole* ein zweites Chloratom einzuführen, fanden wir die Reaktion ähnlich verlaufend, wie im vergleichbaren Falle in der Naphtalinreihe. Die Substitution der freien Orthostellung erfolgt nicht ohne weiteres, wie es bei analogen Derivaten des Phenols der Fall ist; es bilden sich vielmehr Abkömmlinge eines Dihydrids. Läßt man z. B. auf in Eisessig gelöstes *Phenyl-1-methyl-2-chlor-4-oxy-5-benzimidazol* (II, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) soviel Chlor einwirken, als man für die Substitution durch ein Halogenatom benötigt, so wird das Chlor verbraucht. Das in Lösung befindliche Reaktionsprodukt macht aus Jodkalium Jod frei, und wenn man es sofort reduziert, so erhält man die Monochlorverbindung zurück.

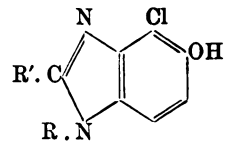
[1]) Vgl. die Mitteilung über *Benzothiazol.*

Digitized by Google

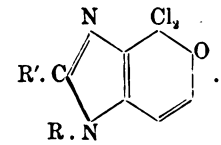
Daneben lassen sich kleine Mengen des Dichlorsubstitutionsproduktes IV nachweisen. Diese Tatsachen deuten mit Bestimmtheit darauf hin, daß in dem Chlorierungsprodukt zur Hauptsache das Ketochlorid vorliegt, dessen Abscheidung in reinem Zustande nicht gelungen ist. Wir haben den Verlauf der Chlorierung bei β-Oxybenzimidazolen noch an vier weiteren Beispielen studiert und sind immer zu dem gleichen Ergebnis gekommen.[1])



I

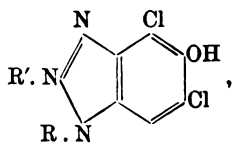


II

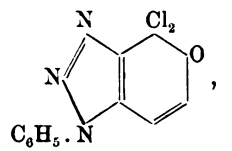


III

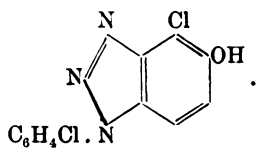
Im Hinblick auf den Umstand, daß das bei der Chlorierung von *Phenyl-1-chlor-4-oxy-5-azimidobenzol* entstehende Ketochlorid V sich in das Chlorphenylderivat VI umlagert[2]),



IV



V



VI

bestand die Möglichkeit, daß auch in dem *Dichlor-phenyl-methyl-benzimidazol* das zweite Chloratom den seitlichen Phenylkern aufgesucht hat. Die synthetisch gewonnenen Dichlorverbindungen (II, $R' = CH_3$, $R = C_6H_4 . Cl$ (o) bzw. C_6H_4Cl (p)), die hierbei entstehen konnten, sind aber verschieden von der bei der Chlorierung sich bildenden. In dieser müssen darum beide Halogenatome im anellierten Benzolkern stehen.

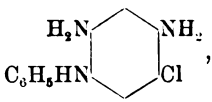
---

[1]) Läßt man Chlor lange Zeit in großem Überschuß auf die Oxybenzimidazole einwirken, so entstehen höher gechlorte Ketoketonchloride, die sich bequemer aus den β-Aminoderivaten der Benzimidazole gewinnen lassen, und aus denen bei der Reduktion *Di-* oder auch *Trichlor-oxy-benzimidazole* hervorgehen. In der weiter unten folgenden Mitteilung über Ketochloride und Chinone des Benzimidazols wird hierüber ausführlich berichtet.

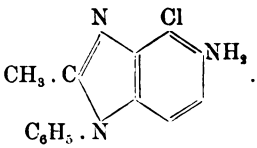
[2]) A. 389, 346 (1912).

Digitized by Google

Daß in dem bei der Chlorierung entstehenden Chloroxy-benzimidazol das Halogen wirklich die α-Stellung eingenommen hat, konnten wir unmittelbar nicht beweisen. Wir glauben aber diese Annahme machen zu dürfen, weil bei der Chlorierung des *Phenyl-1-methyl-2-acetylamino-5-benzimidazols* das zuerst eintretende Chloratom hauptsächlich die 4-Stellung aufsucht (VIII), die 6-Stellung nur nebenher, und weil in vergleichbaren Fällen die Oxy- und die Acetylaminogruppe das Halogen in dieselbe Stellung dirigieren. Die 4-Stellung des Chlors in dem vorwiegend entstehenden Monochlorderivat darf als bewiesen gelten, da das aus der Verbindung VII synthetisch gewonnene Acetylderivat des *Phenyl-1-methyl-2-amino-5-chlor-6-benzimidazols* nicht mit ihm, sondern mit dem zweiten, als Nebenprodukt erscheinenden Chlorderivat identisch ist.

VII 

,

VIII 

.

Wir haben, um sicher zu gehen, noch in zwei anderen Fällen, in dem des *Amino 5-(p-tolyl)-1-benzimidazols* und des *Amino-5-benzimidazols* selbst, analog wie oben, festgestellt, daß das durch Substitution aufgenommene Chloratom die 4-Stellung bevorzugt. Daß daneben, wenn auch nur in geringer Menge, das β-Chlorderivat (6-Stellung) entsteht, muß hervorgehoben werden, weil bei naphtoiden Bicyclen im korrespondierenden Falle die β-Stellung unbesetzt bleibt.

Auffällig ist die Tatsache, daß es auf keine Weise gelingen wollte, die Monochlorderivate von *Amino-5-benzimidazolen* über die Diazoniumsalze in die entsprechenden Oxyverbindungen überzuführen; die in anderen, auch schwierigen Fällen erprobten Methoden versagen hier völlig. Das gilt sowohl für die in 4-Stellung als auch für die in 6-Stellung substituierten Derivate.

Durch die Bevorzugung der α-Stellung bei dem Eintritt von Chlor in *β-Oxy-benzimidazole* und durch die Bildung von der Formel III entsprechenden Ketochloriden bei

Digitized by Google

weiterer Einwirkung des Halogens sind deutliche Anklänge an die in der Naphtalinreihe geltenden Gesetzmäßigkeiten vorhanden. Andererseits aber läßt die Bildung eines Dichlorsubstitutionsproduktes IV neben dem Ketochlorid III bereits erkennen, daß bei einem β-Oxyderivat des *Benzimidazols* das Widerstreben gegen eine Substitution in der β-Orthostellung zum Hydroxyl bei weitem nicht so groß ist, wie z. B. bei dem des *Azimidobenzols*, das in dieser Hinsicht ganz dem *β-Naphtol* gleicht, dessen Überführung in *Dichlor-1,3-naphtol* weder unmittelbar noch über das den Ketochloriden III und V analoge *Dichlor-1,1-oxo-2-naphtalindihydrid-1,2* möglich ist.[1])

Noch viel deutlicher tritt die Verschiedenheit des Benzimidazols von den naphtoiden Bicyclen bei der Bromierung von *β-Oxy-benzimidazol* hervor. Wohl entsteht auch hierbei zunächst nur das α-Bromderivat. Die Einführung eines zweiten Bromatoms in Nachbarschaft zum Hydroxyl begegnet aber keinen Schwierigkeiten mehr. Durch die Gegenwart Bromwasserstoff bindender Mittel, wie Natriumacetat, wird sie noch erleichtert. In der Naphtalinreihe und allgemein bei naphtoiden Bicyclen bilden sich im analogen Falle *Ketobromide.*[2])

Auch das Verhalten von in α-Stellung zum Hydroxyl substituierten β-Oxy-benzimidazolen gegenüber Diazoniumsalzen oder Salpetersäure weicht von dem entsprechender β-Oxyderivate naphtoider Bicyclen völlig ab. Während diese, trotz freier Orthostellung zum Hydroxyl, mit dem ersten Reagens nicht zu Azofarbstoffen kuppeln und mit dem zweiten Nitrobromketone[3]) bilden, erhält man hier im einen Fall normale Kupplungsprodukte und im anderen *Nitro-6-halogen-4-oxy-5-benzimidazole.*

Die Erkenntnis, daß im Benzimidazol kein rein naphtoider Bicyclus vorliegt, wird noch vertieft, wenn man das Verhalten von *β-Amido-benzimidazolen* in den Reaktionen

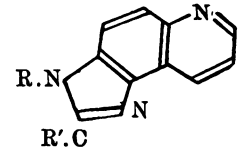
---

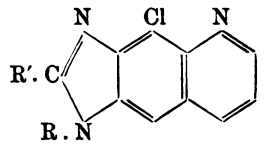
[1]) Vgl. hierzu auch Fries, B. **54**, 2926 (1921).
[2]) Fries u. Engel, A. **439**, 232 (1924).
[3]) 1. Mitteilung.

Digitized by Google

prüft, die in der Einleitung für vergleichende Zwecke empfohlen sind.

Durch Kupplung mit Diazoniumsalzen in schwach saurer Lösung entstehen *Diazoaminoverbindungen*; in keinem Falle wurde die Bildung eines Aminoazofarbstoffes beobachtet. Mittels der Skraupschen Synthese läßt sich die Pyridinringbildung sowohl über der α,β- als auch über der β,β-Stellung bewerkstelligen. So wurde z. B. aus dem *(p-Tolyl)-1-amino-5-benzimidazol* der angulare Tricyclus IX und aus dem *(p-Tolyl)-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol* der lineare X erhalten (R=$C_6H_4.CH_{3\,(p)}$, R'=H).

IX 

X 

Versuche, Benzalverbindungen des *β-Amino-benzimidazols* in Acridinderivate überzuführen — unter Bedingungen, die in der Reihe des Naphtalins, der des Azimidobenzols, des Pseudo-azimidobenzols und des Phenylendiazosulfids glatt zum Ziel führen — ergaben, daß dies nicht möglich ist.

Auch bei der Nitrierung tritt das Benzimidazol in Gegensatz zu den naphtoiden Bicyclen, weil die Nitrogruppe nicht die α- sondern die β-Stellung aufsucht.[1]) Man könnte hier einwenden, daß diese Reaktion zum Zwecke des Vergleichs von *Benzimidazol* mit dem *Naphtalin* schlecht gewählt sei, weil bei jenem ein Umstand hinzukommt, der beim Naphtalin fehlt, der dirigierende Einfluß der Iminogruppe. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß das *Azimidobenzol* bei der Nitrierung nur in das α-Nitroderivat übergeht, trotzdem bezüglich der Iminogruppe bei ihm die Dinge ähnlich liegen wie beim *Benzimidazol.*

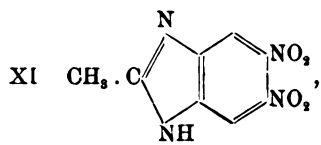
Zum Schlusse teilen wir noch die Ergebnisse unserer Versuche mit, die sich mit der Frage befassen, ob *β,β-Dioxy-benzimidazole* durch Oxydation in β,β-Chinone überführbar sind oder nicht. Es ist dabei zu bedenken, daß es zu

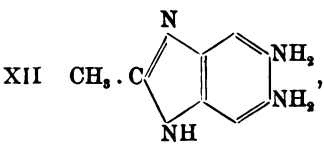
[1]) Bamberger, A. 273, 340 (1893); vgl. auch B. 36, 3968 (1903).

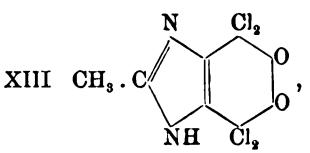
Digitized by Google

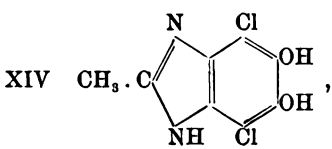
den bemerkenswertesten Tatsachen der Chemie des Naphtalins gehört, daß alle Versuche, ein β,β-Chinon des Naphtalins oder Derivate desselben zu erhalten, bisher gescheitert sind.[1])

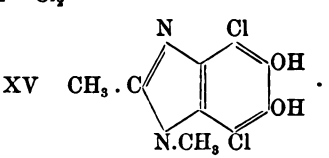
Bei den Bemühungen, eine zur Prüfung geeignete *β,β-Dioxyimidazolverbindung* zu gewinnen, kam uns die Beobachtung von O. Kym und A. Ratner[2]) zustatten, nach der bei der weiteren Nitrierung von *Methyl-2-nitro-5-benzimidazol* die neu eintretende Nitrogruppe wiederum eine β-Stellung, die 6-Stellung, besetzt. Von der so zu erhaltenden Dinitroverbindung XI ausgehend, haben wir das *Methyl-2-dichlor-4,7-dioxy-5,6-benzimidazol* (XIV) dargestellt. Der dabei eingeschlagene Weg ist aus folgendem Schema zu ersehen:











Nach allem, was wir über die Oxydation von o-Dioxyverbindungen zu o-Chinonen wissen, mußte sich die Dichlorverbindung für die beabsichtigten Versuche besonders gut eignen, denn die halogenierten Derivate lassen sich stets viel leichter in die zugehörigen Chinone umwandeln als die halogenfreien.

Gegen alles Erwarten ist uns die Oxydation des *Dichlor-dioxy-methylbenzimidazols* zu einem Orthochinon nicht geglückt. Wohl ist es gegen oxydierende Mittel sehr

[1]) B. 58, 2846 (1925), Anm. 3. [2]) B. 45, 3248 (1912).

Digitized by Google

empfindlich, aber der Verlauf ist offenbar ein ganz anderer als der beabsichtigte; es entstehen tiefblaue und violette Lösungen, aus denen sich charakteristische Verbindungen bisher nicht isolieren ließen. Soviel kann man aber als sicher annehmen, daß diese blauen, empfindlichen Lösungen keine o-Chinonverbindung enthalten. Kennen wir doch 4,5-Chinone aus der Reihe des Benzimidazols; es sind rote, durchaus beständige und leicht abscheidbare Verbindungen. Es lag die Vermutung nahe, daß die zur einen Hydroxylgruppe p-ständige Iminogruppe den Verlauf der Oxydation in der gewünschten Richtung vereitelt. Aus diesem Grunde wurde das *Dimethyl-1,2-dichlor-4,7-dioxy-5,6-benzimidazol* (XV), das ausgehend vom *Dimethyl-1,2-dinitro-5,6-benzimidazol* sich auf die gleiche Weise gewinnen läßt wie die Monomethylverbindung, in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Aber auch in diesem Falle ist es auf keine Weise gelungen, die Oxydation der 5,6-Dioxyverbindung so zu leiten, daß sie zu einem Orthochinon führt, was bei dem 4,5-Dioxyderivat sich spielend leicht ermöglichen läßt. In dieser Hinsicht gleicht das *Benzimidazol* also wieder einmal den naphtoiden Bicyclen.

Unsere bisherigen Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols, die selbstverständlich noch weiter und nach anderen Richtungen hin ausgedehnt werden, führen also nicht zu einem so klaren und eindeutigen Ergebnis, wie es z. B. in der Reihe des Benzotriazols auf der einen und der des Tetralins auf der anderen Seite gewonnen worden ist. In einzelnen der vielen Reaktionen, die dem Naphtalin ihr besonderes Gepräge geben, erscheint das Benzimidazol als ein naphtoider Bicyclus, in anderen — und das ist der häufigere Fall — wieder nicht.

Im allgemeinen Teil ist der Versuch gemacht, für diese Zwitternatur eine Deutung zu finden. Es wird dabei angenommen, daß zwischen den beiden Zuständen der Bicyclen *a* und *b* ein Gleichgewicht bestehe.[1]) Mit der Annahme, beim *Benzimidazol* wäre die Konzentration von *b* absolut genommen wohl klein, relativ — also z. B. verglichen mit *b* bei dem *Benzo-triazol* — aber groß, kann man

[1]) Formeln vgl. allgemeinen Teil.

Digitized by Google

die bei der Einwirkung von Halogenen und von Salpetersäure auf die *β-Amino-* und *β-Oxyderivate* des *Benzimidazols* sich abspielenden Vorgänge wohl verstehen. Auch wird es klar, weshalb nach der Skraupschen Methode die Pyridinringbildung über der *α,β*-Stellung besonders leicht erfolgt, daß sie aber auch — im Gegensatz zu dem, was in der Reihe des Naphtalins und Benzotriazols beobachtet wurde — über der *β,β*-Stellung stattfindet.

Die Tatsache, daß *β-Amino-benzimidazol* mit Diazoniumsalzen anders reagiert wie *β-Amino-naphtalin*, scheint uns mit den oben gemachten Voraussetzungen ebenfalls in Einklang zu stehen: Nach Kurt H. Meyer handelt es sich bei der Bildung von Diazoamidoverbindungen und Aminoazofarbstoffen um nebeneinander laufende Konkurrenzreaktionen. Je nachdem, wo sich die am stärksten ungesättigte Stelle befindet, am Stickstoff oder an der Doppelbindung, überwiegt die eine oder die andere Reaktion. Beim Amido-benzimidazol wäre diese Stelle am Stickstoff anzunehmen, im Gegensatz zum Naphtylamin, in dem sie an der Doppelbindung zu suchen ist. Das würde aber heißen, daß im Naphtalin an den nicht gemeinsamen Doppelbindungen der anellierten Kerne ein ungesättigterer Zustand waltet, als es beim Benzimidazol der Fall ist. Das wird sicher richtig sein. Denn wenn die dem Valenzausgleich in beiden Kernen dienende gemeinsame Doppelbindung im Benzimidazol von dem Heterocyclus genau so in Anspruch genommen würde, wie es der anellierte Benzolkern tut, dann würde praktisch nur der Zustand *a* bestehen, die Verbindung wäre naphtoid. Gerade weil die Beanspruchung eine geringere ist, kann der Übergang in *b* von statten gehen.

Beschreibung der Versuche.

1. Reihe des Phenyl-1-methyl-2-benzimidazols.

Phenyl-1-methyl-2-amino-5-benzimidazol.

Walther und Keßler[1]) haben das Amin durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mittels Schwefelammoniums darzustellen versucht; sie haben es aber nicht in reinem Zustand erhalten. Wir haben die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise ausgeführt und das sich hierbei bildende Zinndoppelsalz in 33-proc. Natronlauge eingetragen. Die sich ausscheidende Aminoverbindung wird abfiltriert, auf dem Wasserbade gut getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Sie kommt dann in ziemlich großen, derben, weißen Tafeln heraus, die sich an der Luft

[1]) von Walther u. Keßler, J. pr. 69, 41 (1904).

Digitized by Google

leicht etwas gelb färben. Schmelzp. 153°. In Alkohol leicht löslich, in Wasser schwer.

0,1854 g Subst.: 0,5110 g CO_2, 0,0981 g H_2O.

$C_{14}H_{13}N_3$	Ber.	C 75,29	H 5,87
	Gef.	„ 75,17	„ 5,92.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in derben Krystallen. Schmelzp. 233°.

Phenyl-1-methyl-2-chlor-4-amino-5-benzimidazol (VIII).

Acetylverbindung. In die Lösung von 26 g der halogenfreien Acetaminoverbindung (Schmelzp. 233°) leitet man unter Kühlung das aus 6,3 g Kaliumpermanganat mit Salzsäure entwickelte Chlor und gießt dann in Wasser, dem man Natriumacetat hinzufügt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln, Schmelzp. 228°.

Zur Gewinnung des *freien Amins* wird die Acetylverbindung mit 4 Teilen Alkohol und 2 Teilen konz. Salzsäure 2 Stunden gekocht. Die Base fällt auf Zusatz von Ammoniak aus und wird aus Benzol oder aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, prismenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 257°.

0,1479 g Subst.: 0,0830 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_3Cl$	Ber.	Cl 13,77	Gef. Cl 13,88.

Das aus der alkoholischen Mutterlauge der Acetylverbindung mit Wasser sich ausscheidende Produkt wird verseift. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol läßt sich das Verseifungsprodukt in das oben beschriebene Chlor-4-derivat (Schmelzp. 257°) und das nachher beschriebene Chlor-6-derivat (Schmelzp. 208°) trennen.

Phenyl-1-methyl-2-chlor-6-amino-5-benzimidazol.

Die Lösung von 30 g *Dinitro-2,4-chlor-5-diphenylamin*[1]) in 50 ccm heißem Eisessig wird unter kräftigem Umschütteln auf einmal in eine kalte Lösung von 250 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure gegossen. Dann wird bis zum beginnenden Sieden erwärmt, worauf die Hauptreaktion

[1]) Nietzki u. Schedler, B. 30, 1660 (1897).

Digitized by Google

ohne weitere Wärmezufuhr verläuft. Beim Sättigen der abgekühlten Lösung mit Chlorwasserstoff scheidet sich ein Zinndoppelsalz des *Diamino-2,4-chlor-5-diphenylamins* ab. Es wird portionsweise in 150 ccm Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei unter heftiger Reaktion Lösung erfolgt. Der beim Erkalten entstehende Krystallbrei wird abgesaugt, in Wasser gelöst, die Lösung entzinnt und eingedampft. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des *Phenyl-1-methyl-2-chlor-6-acetamino-5-benzimidazols.* Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wird die freie Aminoverbindung gewonnen. Sie wird einmal aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 208°.

0,1463 g Subst.: 0,0810 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_3Cl$ Ber. Cl 13,77 Gef. Cl 13,69.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, Schmelzp. 199°. Gibt sich durch ihre Säurelöslichkeit als Benzimidazolderivat zu erkennen.

0,1440 g Subst.: 0,0710 g AgCl.

$C_{16}H_{14}ON_3Cl$ Ber. Cl 11,9 Gef. Cl 12,2.

Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-benzimidazol (I, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).

22,3 g der Aminoverbindung werden in einem Gemisch von 70 ccm Wasser und 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter guter Eiskühlung diazotiert. Darauf wird die Diazolösung unter Zugabe von kleinen Tonscherben und nicht zu wenig Tonpulver langsam auf dem Drahtnetz über ganz kleiner Flamme erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört und eine Probe der Lösung sich in Natronlauge fast vollständig auflöst. Scheiden sich dabei in größeren Mengen rotbraune Flocken aus, so ist die Reaktion, die etwa 12—13 Stunden dauert, noch nicht vollendet. Die braun gefärbte erkaltete Lösung wird allmählich in überschüssige 15-proc. Natronlauge eingegossen. Von ungelöst bleibenden Teilen wird abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure genau neutralisiert. Nach mehrstündigem Stehen wird die ausgeschiedene Oxyverbindung abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle um-

Digitized by Google

krystallisiert. Sie löst sich schwer in Benzol, leichter in Aceton oder Xylol, gut in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 243°. Ausbeute: 75 Proc. d. Th.

0,1911 g Subst.: 0,5346 g CO_2, 0,980 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2O$	Ber.	C 74,96	H 5,40
	Gef.	„ 75,11	„ 5,65.

In Alkalien und Säuren ohne Veränderung löslich.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Alkohol derbe Krystalle. Schmelzp. 141°.

Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-brom-4-benzimidazol.

4,5 g der Oxyverbindung werden in 80 ccm Wasser gelöst und unter Umschütteln mit einer Lösung von 3,3 g Brom in 20 ccm Eisessig allmählich versetzt. Nach 1stündigem Stehen wird das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen, in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Natriumacetat im Überschuß versetzt. Das sich ausscheidende freie Bromderivat wird scharf abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 266°.

0,1951 g Subst.: 0,1198 g AgBr.

$C_{14}H_{11}ON_2Br$	Ber.	Br 26,37	Gef. Br 26,13.

Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-dibrom-4,6-benzimidazol.

4,5 g Oxybenzimidazol werden in 25 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 6,6 g Brom in 20 ccm Eisessig unter Schütteln dazugegeben. Es fällt ein dicker Krystallbrei aus, dessen gelbe Farbe auf Zusatz von etwas schwefliger Säure verschwindet. Er wird in Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Das Bromierungsprodukt krystallisiert aus Alkohol in glänzenden farblosen Blättchen. Schmelzpunkt 190°.

0,0646 g Subst.: 0,0633 g AgBr.

$C_{14}H_{10}ON_2Br_2$	Ber.	Br. 41,85	Gef. 41,70.

Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-chlor-4-benzimidazol (II, R = C_6H_5, R′ = CH_3).

Man löst 9 g der Oxyverbindung in 200 ccm Eisessig und leitet die aus 2,6 g $KMnO_4$ und konz. Salzsäure entwickelte Menge Chlor unter fortwährendem Schütteln ein. Nach 1stündigem Stehen wird das abgeschiedene salzsaure Salz abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Die hierbei ausfallende Monochlorverbin-

Digitized by Google

dung wird zur Reinigung aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert. In Benzol und Benzin schwer löslich. Schmelzp. 287°.

0,2130 g Subst.: 0,1176 g AgCl.

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$ Ber. Cl 13,71 Gef. Cl 13,65.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzol in Blättchen. Schmelzp. 161°.

Verhalten gegen Chlor. Läßt man auf die Eisessiglösung der Monochlorverbindung soviel Chlor einwirken wie zum Eintritt eines Halogenatoms nötig ist, so wird es hauptsächlich zur Bildung eines Ketochlorids verbraucht, denn die Lösung macht aus Jodkalium Jod frei, und wenn man sie mit Zinnchlorür reduziert, die mit Wasser verdünnte Lösung entzinnt und nach dem Eindampfen mit Natriumacetat versetzt, so erhält man zur Hauptsache die Monochlorverbindung zurück. Das aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt schmilzt bei 287° (Ber. Cl 31,71, Gef. Cl 13,55). Aus der Mutterlauge läßt sich eine bei 215° schmelzende Verbindung herausarbeiten, in der das nachher beschriebene Dichlorsubstitutionsprodukt vorliegt. (Ber. Cl 24,20, Gef. Cl 23,44.)

Wir haben viele Versuche unter verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse waren immer ähnlich; die Dichlorverbindung entstand stets nur in kleiner Menge und war manchmal gar nicht nachweisbar.

Phenyl-1-methyl-2-dichlor-4,6-oxy-5-benzimidazol
(IV, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).

1 Teil *Phenyl-methyl-oxy-benzimidazol* wird in 10 Teilen Eisessig gelöst und mit Chlor behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Lösung bleibt 2 Tage unter Chlor stehen. Es bildet sich ein Ketochlorid, das sich nicht rein erhalten ließ. Reduziert man die Lösung mit Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur und kühlt dann ab, so scheidet sich die Dichlorverbindung als salzsaures Salz in guter Ausbeute aus. Aus Eisessig krystallisiert es in feinen Nadeln. Gegen 283° schmilzt es unter Zersetzung (Ber. Cl 32,49, Gef. Cl 32,75). Mittels Natriumacetats erhält man die freie Base, die aus Alkohol in prächtigen, prismatischen Gebilden krystallisiert. Schmelzp. 216°.

0,1539 g Subst.: 0,1494 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 24,20 Gef. Cl 24,02.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzin in Nadeln. Schmelzpunkt 183°.

Digitized by Google

Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-chlor-4-nitro-6-benzimidazol.

1,22 g der Oxy-5-chlor-4-verbindung werden in 30 ccm gelinde erwärmtem Eisessig gelöst und tropfenweise mit 0,33 ccm Salpetersäure 1,4 versetzt. Beim Stehen scheiden sich lange gelbe Nadeln der Nitroverbindung aus, die mit etwas Eisessig ausgewaschen werden. Einmal aus wenig Eisessig umkrystallisiert, erhält man den Körper in langen prismatischen Säulen vom Schmelzp. 221°. Er ist in Wasser sehr schwer, in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich und bildet rote Alkalisalze.

0,0908 g Subst.: 0,0417 g AgCl. — 0,2018 g Subst.: 24,3 ccm N 10°, 748 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_3Cl$	Ber.	Cl 11,67	N 13,87
	Gef.	„ 11,35	„ 14,08.

Eine Nitrochloroxoverbindung, wie sie im analogen Falle bei naphtoiden Verbindungen entsteht, ließ sich auch nicht in Spuren nachweisen.

Amino-2-nitro-4-chlor-4'-diphenylamin.

Aus *Dinitro-2,4-chlor-4' diphenylamin*[1]) durch Reduktion mit Natriumsulfid. Wird aus Alkohol in braunroten, prismatischen Krystallen erhalten. Schmelzp. 176°.

0,0700 g Subst.: 0,0385 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$	Ber.	Cl 13,45	Gef. Cl 13,60.

Die *Monoacetylverbindung* bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 210°. Wird sie mit Salzsäure gekocht, so löst sie sich unter Entfärbung der Lösung auf. Macht man nun ammoniakalisch, so erhält man das

(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-nitro-5-benzimidazol.

Es bildet, aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen. Schmelzp. 210°. Konz. Schwefelsäure löst es zu farblosem Salz, in Alkali ist es unlöslich.

0,1050 g Subst.: 0,2240 g CO_2, 0,0344 g H_2O. — 0,0783 g Subst.: 0,0394 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$	Ber.	C 58,43	H 3,50	Cl 12,32
	Gef.	„ 58,20	„ 3,67	„ 12,45.

(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-amino-5-benzimidazol.

Wird aus der Nitroverbindung durch Reduktion nach der für die chlorfreie Verbindung angegebenen Methode gewonnen. Aus ver-

[1]) Crépieux u. Réverdin, B. 36, 33 (1903).

Digitized by Google

dünntem Alkohol krystallisiert das Amin in großen, glänzenden Krystalltafeln, aus Benzol in derben Krystallaggregaten vom Schmelzp. 170°. In Alkali ist es unlöslich.

0,1184 g Subst.: 0,2828 g CO_2, 0,0516 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_3Cl$	Ber.	C 65,38	H 4,71
	Gef.	„ 65,17	„ 4,87.

(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-benzoldiazoamino-5-benzimidazol.

Zu einer Lösung von 1,3 g *(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-amino-5-benzimidazol* in Salzsäure (2 n) fügt man eine aus 0,5 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung und stumpft dann die starke Säure nach und nach mit Natriumacetat ab. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der aus Benzol–Benzin umkrystallisiert wird. Die hellbraunen Nadeln schmelzen bei 194° unter Zersetzung.

0,0309 g Subst.: 5,15 ccm N_2 (18°, 764 mm). — 0,0942 g Subst.: 0,0376 g AgCl.

$C_{20}H_{17}N_5Cl$	Ber.	N 19,31	Cl 9,78
	Gef.	„ 19,40	„ 9,87.

Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Stickstoff, und es tritt Phenolgeruch auf. Versetzt man eine alkoholische Lösung mit etwas konz. Salzsäure und trägt dann die Lösung in eine alkalische R-Salzlösung ein, so wird ein roter Farbstoff gebildet. Hieraus folgt, daß das Kupplungsprodukt eine *Diazoaminoverbindung* ist.

(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-oxy-5-benzimidazol

(I, $R = C_6H_4.Cl_{(p)}$, $R' = CH_3$).

Aus der Aminoverbindung durch Diazotieren und Verkochen gewonnen, so wie es bei der chlorfreien Verbindung beschrieben ist. Das gelblich gefärbte Rohprodukt wird durch Kochen der Essigsäurelösung mit Tierkohle entfärbt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Oxyverbindung in großen, glänzenden, farblosen Krystallblättchen, die bei 228° schmelzen, sich aber vorher schwarz färben.

0,0926 g Subst.: 0,2210 g CO_2, 0,0374 g H_2O.

$C_{14}H_{11}N_2OCl$	Ber.	C 64,98	H 4,29
	Gef.	„ 65,11	„ 4,49.

Digitized by Google

(p-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-oxy-5-chlor-4-benzimidazol
(II, R = $C_6H_4.Cl_{(p)}$, R' = CH_3).

Aus der vorher beschriebenen Verbindung durch Chlorieren in Eisessiglösung mit der für den Eintritt eines Chloratoms berechneten Menge Halogen. Aus dem sich ausscheidenden salzsauren Salz wird mit Natriumacetat die freie Verbindung gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie weiße, glänzende Schuppen vom Schmelzp. 270°. In Benzol und Benzin schwer löslich, mittelmäßig in Alkohol.

0,0650 g Subst.: 0,0634 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 24,24 Gef. Cl 24,17.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen. Schmelzp. 186°.

0,0690 g Subst.: 0,0593 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 21,17 Gef. Cl 21,26.

Versuche, ein weiteres Chloratom in die 6-Stellung einzuführen, begegneten denselben Schwierigkeiten, wie in den ähnlichen, bereits oben geschilderten Fällen.

Wird in die Eisessiglösung der Dichlorverbindung das für den Eintritt eines Halogenatoms berechnete Chlor eingeleitet, so enthält die Lösung ein Ketochlorid. Reduziert man sie mit Zinnchlorür, so wird im wesentlichen die Dichlorverbindung zurückgewonnen. Nur in kleiner Menge ist die Bildung der gewünschten Trichlorverbindung erfolgt. Sie wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man das Chlor in großem Überschuß lange zur Einwirkung bringt und das so gebildete Ketochlorid reduziert.

Amino-2-nitro-4-chlor-2'-diphenylamin.

Darstellung aus *Dinitro-2,4-chlor-2'-diphenylamin* durch Reduktion mit Natriumsulfid. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die im amorphen Zustand orange gefärbte Verbindung dunkelrote, prismenförmige Krystalle, die bei 117° schmelzen. Löslichkeiten ähnlich denen der halogenfreien Verbindung.

0,0838 g Subst.: 0,0450 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 13,41 Gef. Cl 13,29.

(o-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-nitro-5-benzimidazol.

Aus der Acetylverbindung des vorher beschriebenen Amins durch Kochen mit Salzsäure gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in schuppenförmigen Gebilden, die bei 140° schmelzen.

Digitized by Google

0,0798 g Subst.: 0,0394 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 12,32 Gef. Cl 12,34.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht das

(o-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-amino-5-benzimidazol.

Aus Benzol scheidet es sich in prismenförmigen, farblosen Krystallen aus. Schmelzp. 130°.

0,1112 g Subst.: 0,2650 g CO_2, 0,0476 g H_2O. — 0,0530 g Subst.: 0,0298 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_3Cl$ Ber. C 65,23 H 4,69 Cl 13,76
Gef. „ 65,03 „ 4,79 „ 13,91.

(o-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-oxy-5-benzimidazol
(I, R = $C_6H_4.Cl_{(o)}$, R′ = CH_3).

Das Diazotieren der Aminoverbindung und das Verkochen müssen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt werden. Reinigung durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzp. 245°.

0,1012 g Subst.: 0,2418 g CO_2, 0,0402 g H_2O.

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$ Ber. C 64,98 H 4,29
Gef. „ 65,18 „ 4,44.

(o-Chlor-phenyl)-1-methyl-2-oxy-5-chlor-4-benzimidazol
(II, R = $C_6H_4.Cl_{(o)}$, R′ = CH_3).

Darstellung wie die oben beschriebene isomere Verbindung. Aus verdünntem Alkohol prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 250°.

0,0460 g Subst.: 0,0447 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 24,25 Gef. Cl 24,04.

Phenyl-1-oxy-5-benzimidazol (I, R = C_6H_5, R′ = H).

Darstellung aus *Phenyl-1-amino-5-benzimidazol.*[1]) Die Diazotierung und das Verkochen werden so vorgenommen, wie es bei dem Methyl-2-derivat oben beschrieben ist. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Chloroform in farblosen Blättchen. Schmelzp. 244°.

0,0822 g Subst.: 0,2228 g CO_2, 0,0370 g H_2O.

$C_{13}H_{10}ON_2$ Ber. C 74,24 H 4,80
Gef. „ 73,96 „ 5,03.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzin in derben Krystallen. Schmelzp. 88°.

[1]) B. 38, 103 (1905).

Digitized by Google

Phenyl-1-oxy-5-chlor-4-benzimidazol (II, R = C_6H_5, R' = H).

Gewinnung wie bei den analogen, oben beschriebenen Beispielen. Aus verdünntem Alkohol Nädelchen. Schmelzp. 220°.

0,1012 g Subst.: 0,0576 g AgCl.

$C_{13}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 14,49 Gef. Cl 14,08.

Die Ergebnisse der weiteren Chlorierung entsprechen den bei der Methyl-2-verbindung gewonnenen.

2. Reihe des (p-Tolyl-)-1-benzimidazols.

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind in der gleichen Weise gewonnen worden, wie die Analoga aus der Reihe des *Phenyl-1-methyl-2-benzimidazols*. Eine erneute Beschreibung der Methoden erübrigt sich darum.

(p-Tolyl)-1-amino-5-benzimidazol.

Wurde aus der Nitroverbindung in einer Ausbeute von 83 Proc. d. Th. gewonnen. Krystallisiert aus Benzol in sternförmig gruppierten Nädelchen. Schmelzp. 128°. In Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0,1126 g Subst.: 18,3 N (19°, 759 mm).

$C_{14}H_{13}N_3$ Ber. N 18,83 Gef. N 18,91.

Acetylverbindung. Aus Alkohol derbe Kryställchen. Schmelzpunkt 210°.

Benzylidenverbindung. Mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Krystallisiert aus Benzin in gelben Nadeln. Schmelzp. 142°.

0,0948 g Subst.: 11,1 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$ Ber. N 13,50 Gef. N 13,63.

Versuche, die Benzylidenverbindung in ähnlicher Weise in ein Akridinderivat überzuführen, wie es z. B. beim *β-Naphtylamin* oder dem analogen *Amino-(benzo-triazolen)* leicht gelingt, waren ohne Erfolg. Auch nach 15stündigem Erhitzen mit dem salzsauren Salz des zugrunde liegenden Amins in alkoholischer Lösung wurde die Benzylidenverbindung unverändert wiedergewonnen.

Tolyl-1-(p-nitrobenzol-diazoamino)-5-benzimidazol.

Eine salzsaure Lösung von 2,23 g *Tolylaminobenzimidazol* wird mit einer aus 1,4 g p-Nitranilin bereiteten Diazoniumsalzlösung gemischt, und die Salzsäure allmählich durch Natriumacetat abgestumpft. Nach 1stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, getrocknet und aus Anilin umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, die bei 214° unter starker Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

0,0808 g Subst.: 15,75 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_6$ Ber. N 22,58 Gef. N 22,88.

Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (40-proc.) wird die Verbindung zerstört. Dabei entweicht Stickstoff. Es liegt also eine *Diazoaminoverbindung* vor.

(p-Tolyl)-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol.

Acetylverbindung. Aus der halogenfreien Verbindung mit der sich berechnenden Menge Chlor in Eisessiglösung. Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 209°.

0,1062 g Subst.: 0,0520 g AgCl.

$C_{16}H_{14}ON_3Cl$ Ber. Cl 11,84 Gef. Cl 12,11.

Aus der Acetylverbindung wird durch Verseifung mit alkoholischem Kali oder starker Schwefelsäure das freie Amin gewonnen. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Wird aus Benzol in derben säulenförmigen Krystallen erhalten. Schmelzp. 128°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1514 g Subst.: 0,0650 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_3Cl$ Ber. Cl 13,76 Gef. Cl 13,89.

Formylverbindung. Durch 3stündiges Kochen mit Ameisensäure (90-proc.). Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp. 178°.

0,1964 g Subst.: 0,0984 g AgCl.

$C_{15}H_{12}ON_3Cl$ Ber. Cl 12,41 Gef. Cl 12,32.

Synthese der Formylverbindung des (p-Tolyl)-1-chlor-6-amino-5-benzimidazols.

Ihr Zweck ergibt sich aus den Betrachtungen in der Einleitung.

Dinitro-2,4-chlor-5-methyl-4'-diphenylamin.

Darstellung aus *Dinitro-m-dichlorbenzol*, *p-Toluidin* und krystallisiertem Natriumacetat in der üblichen Weise. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung gelbe, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 154°.

0,1576 g Subst.: 0,0734 g AgCl.

$C_{13}H_{10}O_4N_3Cl$ Ber. Cl 11,53 Gef. Cl 11,52.

Mit Natriumsulfid tritt nicht die partielle Reduktion ein, sondern es erfolgt unter Austausch des Chlors die Bildung von

Tetranitro-2,4,2',4'-(p-toluidino)-5,5'-(diphenyl-disulfid).

15,4 g der vorher beschriebenen Verbindung werden mit 40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und eine heiße Lösung von 20,1 g

Digitized by Google

Natriumsulfid in 20 ccm Wasser unter kräftigem Umschütteln hinzugegeben. Der Alkohol kocht heftig auf und die Dinitroverbindung geht in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Disulfid in dunkelroten Krystallen aus, die scharf abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet werden. Man erhält auf diese Weise die Verbindung fast rein; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich. Nur aus Nitrobenzol läßt sie sich gut umkrystallisieren. Stahlblau glänzende, derbe Krystalle. Schmelzp. 252°.

0,2334 g Subst.: 0,1802 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}O_8N_6S_2$ Ber. S 10,54 Gef. S 10,71.

Formylverbindung des (p-Tolyl)-1-chlor-6-amino-5-benzimidazols.

Dinitro-2,4-chlor-5-methyl-4'-diphenylamin wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol reduziert. Es ist darauf zu achten, daß die Reduktion langsam verläuft. Wird sie zu heftig, so wird das Chloratom eliminiert. Das auf Zusatz von konz. Salzsäure ausfallende Zinndoppelsalz des salzsauren *Diaminochlor-methyl-diphenylamins* wird mit Ameisensäure (90-proc.) 3 Stunden gekocht. Aus der nach dem Verdünnen mit Wasser entzinnten Lösung fällt Ammoniak die Formylverbindung des Benzimidazolderivates aus. Sie wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Nadeln, die bei 140° Krystallwasser abgeben und bei 195° schmelzen. 2 Mol. der bei 100° zur Konstanz getrockneten Verbindung halten 1 Mol. Wasser gebunden.

0,1095 g Subst.: 0,2444 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,0826 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 754 mm). — 0,1430 g Subst.: 0,0704 g AgCl.

$C_{15}H_{12}ON_3Cl.\,{}^1/_2H_2O$

Ber.	C 61,11	H 4,45	N 14,26	Cl 12,03
Gef.	„ 60,89	„ 5,03	„ 14,46	„ 12,18.

Der Mischschmelzpunkt der hier beschriebenen Verbindung und der Formylverbindung des *(p-Tolyl)-1-chlor-4-amino-5-benzimidazols* (178°) ergab eine starke Depression.

(p-Tolyl)-1-oxy-5-benzimidazol (I, R = $C_6H_4.CH_{3(p)}$, R' = H).

Aus der entsprechenden Aminoverbindung durch Diazotierung und Verkochen. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp. 239°.

0,1653 g Subst.: 0,4540 g CO_2, 0,0802 g H_2O. — 0,1246 g Subst.: 14,0 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2$ Ber. C 74,97 H 5,40 N 12,50
Gef. „ 74,93 „ 5,43 „ 12,73.

Acetylverbindung. Aus Alkohol derbe Kryställchen. Schmelzpunkt 133°.

Digitized by Google

(*p-Tolyl*)-*1-chlor-4-oxy-5-benzimidazol* (II, R = $C_6H_4.CH_{3(p)}$, R' = H.

Aus der Oxyverbindung durch Chlorierung gewonnen. Wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Nadeln, Schmelzp. 217°.

0,1824 g Subst.: 0,0994 g AgCl.

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$ Ber. Cl 13,71 Gef. Cl 13,48.

Die weitere Einwirkung von Chlor auf das Monochlorderivat nimmt den gleichen Verlauf wie bei der Phenylverbindung. Es entsteht unmittelbar *kein* Dichlorsubstitutionsprodukt, sondern ein *Ketochlorid*.

3. Reihe des Benzimidazols.

Amino-5-chlor-4-benzimidazol

wird aus dem Nitro-5-benzimidazol mit Zinn und Salzsäure gewonnen, wobei neben der Reduktion gleichzeitig Substitution durch Chlor erfolgt. Beim Eindampfen der entzinnten Lösung im Vakuum scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen Nadeln ab. (Ber. Cl 34,76, Gef. Cl 34,77.)

Die aus dem Salz mit Ammoniak frei werdende Base krystallisiert aus Alkohol in derben Nädelchen, die Krystallalkohol enthalten. Schmelzp. 102°. In Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol und Benzin. Die Analysensubstanz wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1445 g Subst.: 0,2678 g CO_2, 0,0739 g H_2O. — 0,1039 g Subst.: 0,0698 g AgCl.

$C_7H_6N_3Cl.C_2H_6O$ Ber. C 50,58 H 5,66 Cl 16,60
Gef. „ 50,56 „ 5,72 „ 16,62.

Formylverbindung. Durch Kochen mit Ameisensäure. Aus Alkohol derbe Kryställchen, Schmelzp. 222°.

0,0886 g Subst.: 0,0642 g AgCl.

$C_8H_6ON_3Cl$ Ber. Cl 18,13 Gef. Cl 17,92.

Chlor-6-formylamino-5-benzimidazol.

Dinitro-4,6-chlor-3-anilin wird mit Zinnchlorür in der üblichen Weise reduziert. Das Reaktionsgemisch trägt man in 20-proc. Natronlauge ein und äthert die Triaminoverbindung aus. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird mit Ameisensäure $^1/_2$ Stunde gekocht, dann werden überschüssige Säure und Wasser im Vakuum vertrieben; der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe Kryställchen. Schmelzp. 205°.

Digitized by Google

0,0866 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

$C_9H_6ON_2Cl$ Ber. Cl 18,13 Gef. Cl 18,00.

Mischungen mit dem vorherbeschriebenen *Chlor-formyl-amino-benzimidazol* (222°) zeigen starke Schmelzpunktsdepressionen. Hieraus geht hervor, daß bei der Chlorierung von *Amino-5-benzimidazol* die 4-Stellung durch Chlor besetzt wird.

Führt man die Reduktion statt mit Zinnchlorür mit Zinn und Salzsäure aus und verfährt in der oben angegebenen Weise, so erhält man die *Formylverbindung* des *Dichlor-4,6-amino-5-benzimidazols.* Schmelzp. 225°. (Ber. Cl 30,84, Gef. Cl 30,78.)

4. Anwendung der Skraupschen Chinolinsynthese auf Amino-benzimidazole

(mitbearbeitet von A. Abdurrachman).

(*Phenyl-2'-imidazolo-4',5'-*):*5,6-chinolin* (IX, R = H, R' = C_6H_5).

10 g *Amino-5-phenyl-2-benzimidazol,* 6 g *Arsensäure,* 10 g *Glycerin* und 10 g *konz. Schwefelsäure* werden im Schwefelsäurebad am Rückflußkühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion, die sich durch Aufschäumen kundgibt, erhitzt. Man erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion etwa 7 Stunden in mäßigem Sieden. Die Lösung wird nach dem Erkalten stark verdünnt, nach langem Stehen filtriert und das Filtrat mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das Chinolin, das sich zuerst ölig abscheidet, wird durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Natronlauge gereinigt.

Nach mehrmaligem Umkrystallieren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung ganz rein. Das so erhaltene Produkt enthält Krystallwasser und schmilzt zwischen 90° und 95°. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und der Schmelzpunkt liegt nun bei 270°. Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln. Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, ziemlich schwer in Benzol, in Benzin, Chloroform und Äther schwer. Ausbeute 4 g.

0,1430 g Subst.: 0,4095 CO_2, 0,0602 g H_2O. — 0,0432 g Subst.: 6,5 ccm N (19°, 763 mm).

Digitized by Google

$C_{16}H_{13}N_3$ Ber. C 78,01 H 4,91 N 17,07
Gef. „ 78,12 „ 4,71 „ 17,25.

Jodmethylat. Durch 12stündiges Erhitzen der Base mit Methyljodid im Bombenrohr auf 100° gewonnen. Krystallisiert aus Wasser in kleinen gelben Nadeln und schmilzt bei 295°.

0,1138 g Subst.: 0,069 g AgJ.

$C_{17}H_{15}N_3J$ Ber. J 32,70 Gef. J 32,77.

Phenyl-2-brom-4-amino-5-benzimidazol.

Acetylverbindung. Zu der Lösung von 5 g *Phenyl-2-acetylamino-5-benzimidazol* in 30 ccm Eisessig fügt man 10 ccm heißes Wasser und 30 g Natriumacetat und läßt dann langsam 1,1 ccm Brom, das man mit wenig Eisessig verdünnt hat, hinzutropfen. Hierauf erwärmt man noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Das als bromwasserstoffsaures Salz in Lösung verbleibende Reaktionsprodukt wird mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisiert. Farblose, schuppenförmige Krystalle, die bei 160° schmelzen. Ausbeute 2,6 g.

0,0608 g Subst.: 0,0344 g AgBr.

$C_{15}H_{12}ON_3Br$ Ber. Br 24,2 Gef. Br 24,08.

Zur Verseifung wird mit einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen konz. Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Es scheidet sich das salzsaure Salz aus. Das *freie Amin* krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 100° Krystallalkohol verlieren und dann bei 238—239° schmelzen. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Benzin, Chloroform und Äther schwer.

0,0484 g Subst.: 0,0315 g AgBr.

$C_{13}H_{10}N_3Br$ Ber. Br 27,74 Gef. Br 27,78.

Brom-8-(phenyl-2'-imidazolo-4',5') : 7,6-chinolin (analog X).

Aus *Phenyl 2-brom-4-amino-5-benzimidazol*, unter den bei der bromfreien Verbindung angegebenen Bedingungen. Das Reaktionsgemisch wird mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, wobei das schwefelsaure Salz des Chinolins ausfällt, das durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wird. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die

Digitized by Google

bei 165° schmelzen. In Alkohol leicht, in Benzin ziemlich schwer, in Äther und Chloroform schwer löslich.

0,1062 g Subst.: 0,0404 g AgBr.

$C_{10}H_{11}N_3Br$ Ber. Br 24,51 Gef. Br 24,42.

(*Phenyl-1'-imidazolo-4',5'*) : *5,6-chinolin* (IX, $R = C_6H_5$, $R' = H$).

Wird aus *Penyl-1-amino-5-benzimidazol*, in ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Isomere gewonnen. Nur läßt man die Lösung 14 Stunden sieden.

Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 165°. In Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Benzol mäßig, in Benzin, Chloroform und Äther schwer löslich.

0,0590 g Subst.: 8,65 ccm N (19°, 761 mm). — 0,1100 g Subst.: 0,3147 g CO_2, 0,0475 g H_2O.

$C_{16}H_{12}N_3$ Ber. C 78,01 H 4,91 N 17,07
Gef. „ 78,05 „ 4,83 „ 17,16.

Jodmethylat. Durch 12 stündiges Erhitzen des Chinolinderivats mit Methyljodid im Rohre auf 100°. Krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen.

0,1212 g Subst.: 0,0731 g AgJ.

$C_{17}H_{15}N_3J$ Ber. J 32,70 Gef. J 32,60.

Phenyl-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol.

Acetylverbindung. In eine Lösung von *5 g Phenyl-1-acetylamino-5-benzimidazol* und 3 g krystallisiertem Natriumacetat in *30 ccm Eisessig* leitet man Chlor ein, das aus *1,25 g Kaliumpermanganat* und *Salzsäure* entwickelt wird. Das Einleiten muß langsam und unter Kühlung geschehen. Nach beendeter Reaktion wird etwa $^3/_4$ des Eisessigs abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Es krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

0,1155 g Subst.: 0,0572 g AgCl.

$C_{15}H_{12}ON_3Cl$ Ber. Cl 12,38 Gef. Cl 12,25.

Durch Verseifung mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und konz. Salzsäure erhält man das *freie Phenyl-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol.* Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 143° schmelzen. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, mittelmäßig in Benzol, schwer in Benzin und Wasser.

Digitized by Google

0,1300 g Subst.: 0,0754 g AgCl.

$C_{15}H_{10}N_3Cl$ Ber. Cl 14,55 Gef. Cl 14,35.

Chlor-8-(phenyl-1'-imidazolo-4',5'): 6,7-chinolin (X, $R = C_6H_5$, $R' = H$).

Darstellung aus *Phenyl-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol* so wie oben angegeben. Man erhält wieder das schwefelsaure Salz des Chinolins, das zur Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert wird. Die Base erhält man aus verdünntem Alkohol in schuppenförmigen Gebilden; sie schmilzt zwischen 199° und 201°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol mäßig, in Benzin schwer löslich.

0,0676 g Subst.: 0,1689 g CO_2, 0,0258 g H_2O. — 0,0720 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 764 mm). — 0,0653 g Subst.: 0,0334 g AgCl.

$C_{16}H_{10}N_3Cl$	Ber.	C 68,69	H 3,62	N 15,03	Cl 12,68
	Gef.	„ 68,15	„ 4,24	„ 14,88	„ 12,65.

Jodmethylat. In der üblichen Weise dargestellt. Wird zunächst durch Umkrystallisieren aus Wasser und dann aus Methylalkohol gereinigt.

0,0582 g Subst.: 0,052 g AgCl.

$C_{17}H_{15}N_3ClJ$ Ber. J + Cl 38,33 Gef. J + Cl 38,38.

(p-Tolyl-1'-imidazolo-4',5'): 5,6-chinolin (IX, $R = C_6H_4.CH_{3(p)}$, $R' = H$).

Darstellung analog der entsprechenden Phenylverbindung. Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle. Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmelzp. 180°. In Alkohol leicht, in Benzol ziemlich schwer, in Benzin schwer löslich.

0,1678 g Subst.: 0,4831 g CO_2, 0,0801 g H_2O. — 0,0936 g Subst.: 13,5 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{17}H_{13}N_3$	Ber.	C 78,73	H 5,05	N 16,21
	Gef.	„ 78,55	„ 5,34	„ 16,56.

Chlor-8-(p-tolyl-1'-imidazolo-4',5'): 6,7-chinolin

(X, $R = C_6H_4.CH_{3(p)}$, $R' = H$)

wird aus *(p-Tolyl)-1-chlor-4-amino-5-benzimidazol* gewonnen. Die Reinigung erfolgt über das salzsaure Salz, das aus stark verdünnter Salzsäure unter Tierkohlezusatz mehrmals umkrystallisiert wird, bis es rein gelb geworden ist. Die freie Base läßt sich aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Schwach gelbe Täfelchen. Schmelzp. 235°.

0,1190 g Subst.: 0,3026 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,1615 g Subst.: 0,0781 g AgCl. — 0,0822 g Subst.: 10,4 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{12}N_3Cl$	Ber.	C 69,49	H 4,12	N 14,31	Cl 12,07
	Gef.	„ 69,37	„ 4,44	„ 14,60	„ 11,96.

Die Ausbeute ist wechselnd, aber stets klein.

Digitized by Google

5. Versuche zur Darstellung eines 5,6-Chinons des Benzimidazols.

a) Reihe des Methyl-2-benzimidazols.

Methyl-2-tetrachlor-4,4,7,7-diketo-5,6-benzimidazol-tetrahydrid-4,5,6,7 (XIII).

1 Teil *Methyl-2-diamino-5,6-benzimidazol*[1]) wird mit 1 Teil Eisessig angerieben, wobei alles zu einer festen Masse erstarrt. Diese wird sorgfältig zerrieben und mit weiteren 6 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Salzsäure versetzt. Dann wird unter Wasserkühlung mit Chlor gesättigt. Die breiige Suspension nimmt anfangs eine braune Farbe an, dann eine grüne und blaue, hierauf wird sie dünnflüssig, fast alles geht vorübergehend in Lösung, und zum Schluß färbt sich die Flüssigkeit hellgelb. Jetzt beginnt auch die Ausscheidung des Ketochlorids und des gleichzeitig gebildeten Ammoniumchlorids. Zunächst wird eine Stunde chloriert, dann mit etwa 4 stündigen Pausen noch 4 mal eine halbe Stunde und der Kolben in der Zwischenzeit gut verschlossen gehalten. Das entstandene Ketochlorid ließ sich wegen seiner Empfindlichkeit und Schwerlöslichkeit durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Das salzsaure Salz der reinen Verbindung konnte aber aus dem nachher beschriebenen Dioxy-benzimidazolderivat wie folgt erhalten werden: 2 Teile des salzsauren Salzes der Dioxyverbindung werden in 16 Teilen Eisessig und 2 Teilen konz. Salzsäure verteilt und so lange chloriert, bis kein Halogen mehr aufgenommen wird. Das Ketochlorid scheidet sich jetzt in Form feiner weißer Krystalle ab, und zwar liegt nach den Ergebnissen der Analysen und der Löslichkeitsverhältnisse das salzsaure Salz der oben benannten Dioxoverbindung vor. Es beginnt von etwa 150° ab sich zu färben, wird dann schwarz und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Konstanz getrocknet. Die Verbindung hält 1 Molekül Wasser fest gebunden, wie das Dioxoverbindungen dieser Art stets tun.

[1]) Kym u. Ratner, B. 45, 3248 (1912).

Digitized by Google

0,1708 g Subst.: 0,3424 g AgCl.

$C_8H_4O_2N_2Cl_4.HCl.H_2O$ Ber. Cl 49,75 Gef. Cl 49,59.

Das salzsaure Salz des Ketochlorids ist in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, die Lösung nimmt aber schnell eine braunrote Färbung an. Auch beim Verreiben mit einer Lösung von Natriumacetat erleidet es unter Braunfärbung Zersetzung. Die Reindarstellung der freien Verbindung gelang darum nicht.

Methyl-2-dichlor-4,7-dioxy-5,6-benzimidazol (XIV).

Das rohe salzsaure Salz des Tetrachlor-ketochlorids wird in der dreifachen Menge Eisessig verteilt und mit Zinnchlorür–Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Es entsteht eine grünlichgelbe Ausscheidung, ein Zinndoppelsalz der Dichlordioxyverbindung, welches abgesaugt, in Wasser unter Zugabe von wenig Salzsäure heiß gelöst und dann entzinnt wird. Die zinnfreie Lösung wird im Wasserstoffstrom eingedampft, bis farblose, feine Nadeln auskrystallisieren. Durch Lösen der Krystalle in wenig Wasser, Filtrieren und Fällen mit Salzsäure wird die Substanz rein erhalten. Aus der hierbei verbleibenden Mutterlauge, sowie aus der des reduzierten Ketochlorids, die entzinnt wurde, lassen sich weitere Anteile gewinnen. Die Ausbeute ist gering.

Das salzsaure Salz bildet weiße, seidenglänzende Nadeln. Von etwa 250° ab färbt es sich dunkler, bei 300° ist es schwarzbraun, aber nur zum Teil geschmolzen. Zur Analyse wird es auf dem Wasserbad getrocknet.

0,2038 g Subst.: 0,2648 g CO_2, 0,0487 g H_2O. — 0,1634 g Subst.: 0,2596 g AgCl. — 0,1047 g Subst.: 9 ccm N (18°, 742 mm).

$C_8H_6O_2N_2Cl_2.HCl$	Ber.	C 35,63	H 2,62	Cl 39,48	N 10,40
	Gef.	„ 35,44	„ 2,67	„ 39,30	„ 10,28.

Das freie *Methyl-2-dichlor-4,7-dioxy-5,6-benzimidazol* wird durch Fällen der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat erhalten. Es entsteht ein weißer, krystalliner Niederschlag, der mit kaltem Wasser gründlich gewaschen wird. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Wasser. Die Lösung ist indes wenig haltbar, sie färbt sich rasch bräunlich. In Eisessig gut löslich, schwer in Benzin, Benzol, Chloroform. Bei Versuchen, die Dioxy-

Digitized by Google

verbindung umzukrystallisieren, zersetzt sie sich. Beim Erhitzen färbt sie sich allmählich dunkel, ist bei 300° schwarz, aber nicht geschmolzen.

0,1122 g Subst.: 0,1737 g CO_2, 0,0284 g H_2O. — 0,0869 g Subst.: 0,1068 AgCl.

$C_8H_6O_2N_2Cl_2$	Ber.	C 41,20	H 2,60	Cl 30,44
	Gef.	„ 41,26	„ 2,77	„ 30,40.

Beim Anreiben der Dioxyverbindung mit Natronlauge entsteht zunächst eine gelbe Lösung. Gleich darauf geht aber die Farbe, vom Rande her beginnend, in Grün, dann in Blaugrün über, schließlich über Blau in Dunkelblau. Soda ruft ein ganz ähnliches Farbenspiel wie Natronlauge hervor, und auch hier geht die Reaktion schnell über ein primäres, rein blaues Oxydationsprodukt hinaus. Nachdem eine solche Aufschwemmung des Dioxykörpers mit Sodalösung einige Tage gestanden hat, wird mit Wasser verdünnt, und der gallertartige Rückstand auf Ton gestrichen. Es hinterbleibt ein schwarzer Körper, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Selbst in heißer konz. Schwefelsäure wird nur sehr wenig aufgenommen, und auch beim Glühen auf dem Platinblech ist er recht beständig.

Diacetylverbindung. Krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln. Färbt sich von 260° ab dunkel und schmilzt bei 267°.

0,1638 g Subst.: 0,1473 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl 22,37 Gef. Cl 22,25.

Versuche, Methyl-2-dichlor-4,7-dioxy-5,6-benzimidazol zu einem o-Chinon zu oxydieren.

Von Salpetersäure (1,2) wird die Dioxyverbindung zuerst mit blauer Farbe gelöst. Dann schlägt die Farbe momentan in violett um. Es tritt eine geringfügige Abscheidung ein. Salpetersäure 1,4 färbt ebenfalls zuerst blau, die Farbe geht aber sofort in Rot über. Es gelang auf keine Weise, aus diesen Lösungen ein charakteristisches Reaktionsprodukt abzuscheiden. Oxydationsversuche mit Bleisuperoxyd wurden in Benzol und Aceton unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, indem die Menge des Bleisuperoxyds, der Lösungsmittel sowie die Zeit des Erhitzens variierte. Auch hierbei wurden zunächst blaue Lösungen gewonnen, die aber bald mißfarbig wurden und beim Verdunsten der Lösungsmittel schwarze, harzartige Produkte hinterließen. Ähnlich verliefen alle Versuche, aus der mit Eisenchlorid entstehenden blauen Lösung den Träger der blauen Farbe abzufassen. Auch mit Bleitetraacetat ließ sich die Oxydation zu einem o-Chinon nicht durchführen.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die Tatsache, daß die isomere *Dichlor-6,7-dioxy-4,5-verbindung* sich durch Oxy-

Digitized by Google

dation spielend leicht in ein Chinon verwandeln läßt, sehr auffällig.

b) Reihe des Dimethyl-1,2-benzimidazols.

Dimethyl-1,2-nitro-5-benzimidazol.

1 Teil *Nitro-4-amino-2-methylanilin* wird mit $1^1/_2$ Teilen Essigsäureanhydrid übergossen. Unter langsamem Erwärmen löst sich die Verbindung, um plötzlich unter starker Erwärmung zu einem hellgelben Brei zu erstarren. Diesen arbeitet man gut durch, um alles Diamin der Reaktion zuzuführen und versetzt darauf den Brei nach und nach mit konz. Salzsäure; es erfolgt eine stürmische Reaktion, wobei alles in Lösung geht. Man gießt die klare Lösung — etwa vorhandene Verunreinigungen entfernt man durch Filtrieren —, langsam in überschüssiges Ammoniak und saugt das entstandene hellgrau bis hellgelb gefärbte Benzimidazol nach dem Erkalten ab. Läßt sich aus Alkohol oder Nitrobenzol umkrystallisieren. Schwach gelbe, stäbchenförmige Krystalle, Schmelzp. 226°.

0,1151 g Subst.: 21,5 ccm N_2 (18°, 747 mm). — 0,1842 g Subst.: 0,3780 g CO_2, 0,0759 g H_2O.

$C_9H_9O_2N_3$	Ber.	C 56,53	H 4,72	N 21,99
	Gef.	„ 55,98	„ 4,61	„ 21,54.

Dimethyl-1,2-dinitro-5,6-benzimidazol.

1 Teil Mononitroverbindung wird in 10 Volumenteilen konz. Schwefelsäure gelöst und mit 20 Volumenteilen roter, rauchender Salpetersäure (1,5) 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser und die so verdünnte Lösung in Ammoniak. Das Dinitroprodukt fällt als gelblich-weißer Körper aus. Es wird zur Reinigung aus 80-proc. Eisessig oder aus Nitrobenzol umkrystallisiert. In Alkohol, Benzol und Xylol schwer löslich. In warmer, verdünnter Salzsäure löslich. Lange, prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 232°.

0,1812 g Subst.: 0,3036 g CO_2, 0,0593 g H_2O. — 0,1093 g Subst.: 22,8 ccm N_2 (18°, 743 mm).

$C_9H_8O_4N_4$	Ber.	C 45,75	H 3,41	N 23,73
	Gef.	„ 45,71	„ 3,66	„ 23,89.

Die durch Substitution eingeführte Nitrogruppe hat die 6-Stellung eingenommen, denn das Reduktionsprodukt ist ein o-Diamin, und die daraus gewinnbare Dioxyverbindung läßt sich nicht zu einem o-Chinon

Digitized by Google

oxydieren. *4,5-Dioxy-benzimidazole* sind aber spielend leicht in o-Chinone überführbar.

Dimethyl-1,2-dinitro-4,5-benzimidazol.

Entsteht neben der vorher beschriebenen Verbindung zu etwa 5 Proc. bei der Nitrierung des Dimethyl-1,2-nitro-5-benzimidazols. Es wird von dem Hauptteil des Nitrierungsproduktes auf Grund seiner größeren Löslichkeit in verdünntem Eisessig geschieden.

Die beim Umkrystallisieren des Nitrierungsgemisches rückbleibende Eisessigmutterlauge wird mit Ammoniak neutralisiert und der ausgeschiedene Körper einige Male aus Essigsäure oder aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche, scherenförmig gekreuzte Nadeln. Schmelzpunkt 170°.

0,1000 g Subst.: 20,6 ccm N_2 (19°, 755 mm).

$C_9H_8O_4N_4$ Ber. N 23,73 Gef. 23,91.

Daß eine o-Dinitroverbindung vorliegt, ließ sich durch das Verhalten des Reduktionsproduktes gegenüber Benzil sicher feststellen. Es bildet sich sofort eine Chinoxalinverbindung. Die neu eingetretene Nitrogruppe muß also die 4-Stellung eingenommen haben.

Dimethyl-1,2-nitro-5-amino-6-benzimidazol.

Wird durch teilweise Reduktion der Dinitroverbindung mit Natriumsulfid in der üblichen Weise erhalten. Zur Reinigung des Rohproduktes löst man in verdünnter Salzsäure, kocht unter Tierkohlezusatz und fällt mit Ammoniak wieder aus. Krystallisiert aus Nitrobenzol in glitzernden, hellroten Blättchen, Schmelzp. 309°. In Alkohol, Benzol und Xylol schwer löslich, leicht in Eisessig.

0,1069 g Subst.: 0,2046 g CO_2, 0,0497 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2N_4$	Ber.	C 52,40	H 4,89
	Gef.	„ 52,21	„ 5,20.

Dimethyl-1,2-diamino-5,6-benzimidazol.

Durch Reduktion der Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol in der gewöhnlichen Weise gewonnen. Die farblose, elektrolytisch entzinnte Lösung wird im Vakuum eingedampft, wobei man durch eine Capillare Kohlensäure einleitet. Das so erhaltene salzsaure Salz ist hellgrau. Es findet in dieser Form unmittelbar zur Chlorierung Verwendung.

Um das freie Diamin herzustellen, reinigt man zunächst das salzsaure Salz durch Anreiben mit wenig Alkohol und scharfes Absaugen. 5 g des so gereinigten Salzes werden

Digitized by Google

dann in 5 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 50-proc. Kalilauge versetzt. Das Diamin fällt in grauen Flocken aus; es wird mit Hilfe eines Glasfilters abgesaugt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Feine stäbchenförmige Krystalle, Schmelzp. 279°.

0,0460 g Subst.: 12,6 ccm N_2 (19°, 755 mm).

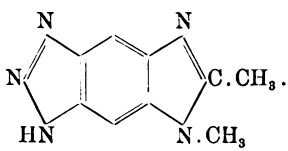
$C_9H_{12}N_4$ Ber. N 31,81 Gef. N 31,81.

Kocht man das salzsaure Diamin mit Benzil in alkoholischer Lösung, so bildet sich eine *Chinoxalinverbindung*, $C_{23}H_{18}O_4$. Krystallisiert aus 50-proc. Alkohol in schwach gelb gefärbten, feinen Nadeln, Schmelzp. 232°. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen gelbgrün.

0,1500 g Subst.: 0,4332 g CO_2, 0,0730 g H_2O.

$C_{23}H_{18}N_4$ Ber. C 78,82 H 5,18
Gef. „ 78,79 „ 5,47.

Triazol aus Dimethyl-1,2-diamino-5,6-benzimidazol ($C_9H_9N_5$).



2,02 g salzsaures *Dimethyl-1,2-diamino-5,6-benzimidazol* werden in 40 ccm Wasser unter Zusatz von 4 Tropfen verdünnter Salzsäure heiß gelöst. Dazu fügt man eine Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in Wasser. Hierauf verdünnt man mit 30 ccm heißem Wasser und fügt dazu eine gesättigte heiße Natriumacetatlösung. Beim Erkalten scheidet sich das Triazol als feiner, sandiger Niederschlag ab. Man reinigt es, indem man die heiße, salzsaure, mit Tierkohle behandelte Lösung mit Ammoniak fällt. Derbe Kryställchen, Schmelzp. 311°.

0,0462 g Subst.: 14,8 ccm N_2 (19°, 755 mm).

$C_9H_9N_5$ Ber. N 37,42 Gef. N 37,20.

Dimethyl-1,2-tetrachlor-4,4,7,7-diketo-5,6-benzimidazoltetrahydrid-4,5,6,7 (analog XIII, NCH_3 statt NH).

Das Ketochlorid bildet sich bei der Chlorierung der salzsauren Diaminoverbindung, es ist dann aber mit Ammoniumchlorid gemischt, von dem es nur schwer zu trennen ist. Zur Gewinnung des reinen salzsauren Salzes des Ketochlorids geht man darum besser von dem gleich

Digitized by Google

zu beschreibenden *Dimethyl-1, 2-dichlor-4, 7-dioxy-5, 6-benzimidazol* aus und verfährt genau so wie bei der Darstellung der analogen Monomethylverbindung.

Das salzsaure Salz des Ketochlorids ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer in Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Benzin. Es krystallisiert in zu Büscheln vereinigten kleinen Stäbchen, die sich von etwa 200° ab schwarz färben und bei höherer Temperatur verkohlen.

0,1035 g Subst.: 0,2088 g AgCl.

$C_9H_6O_2N_2Cl_4.HCl$ Ber. Cl 50,31 Gef. Cl 49,91.

Die Gewinnung der freien Verbindung gelang uns wegen der Empfindlichkeit des Ketochlorids nicht.

Dimethyl-1, 2-dichlor-4, 7-dioxy-5, 6-benzimidazol (XV)

wird durch Reduktion des Ketochlorids erhalten. Es ist nicht nötig, dieses abzuscheiden. Das salzsaure Diamin wird in einem Gemisch aus 9 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Salzsäure verteilt und in gleicher Weise der Einwirkung des Chlors unterworfen, wie es bei der analogen Monomethylverbindung beschrieben ist. Durch Hindurchsaugen von Luft wird die bei der Chlorierung erhaltene Lösung samt Bodensatz vom überschüssigen Chlor befreit und unter Erwärmen mit Zinnchlorür versetzt, bis ein Überschuß daran deutlich erkennbar ist.

Hierauf wird elektrolytisch entzinnt und die zinnfreie Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das schmutzig-weiße Salz wird, um es von Spuren anhaftenden Zinns zu befreien, in wenig Wasser heiß gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltriert und danach das Salz durch das gleiche Volumen konz. Salzsäure in kleinen, schneeweißen Nadeln ausgeschieden. Ausbeute gering. Von etwa 245° ab färbt sich das Salz dunkler, ist bei 300° schwarzbraun und verkohlt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0,1306 g Subst.: 10,9 ccm N_2 (18°, 764 mm). — 0,0878 g Subst. 0,1318 g AgCl.

$C_9H_8O_2N_2Cl_2.HCl$ Ber. N 9,88 Cl 37,52 Gef. N 9,83 Cl 37,14.

Zur Darstellung der freien Dioxyverbindung wird das

reine salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst und mit konz. Natriumacetatlösung versetzt. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, der im ersten Augenblick schmierig erscheint, jedoch bald fest wird. Er wird abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die freie Dioxyverbindung umzukrystallisieren, ist uns nicht geglückt; sie erleidet dabei Zersetzung. Bei 300° ist sie noch nicht geschmolzen, beginnt aber bereits zu verkohlen. Gegen Oxydationsmittel verhält sie sich genau so wie die oben beschriebene Monomethylverbindung: die Überführung in ein o-Chinon gelang nicht.

0,1103 g Subst.: 0,1268 g AgCl.

$C_9H_8O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 28,71 Gef. Cl 28,44.

Diacetylverbindung. Aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Zur Reinigung versetzt man die siedende Alkohollösung mit dem doppelten Volumen heißen Wassers und läßt erkalten. Prachtvolle prismatische Kryställchen, Schmelzp. 200°.

0,2469 g Subst.: 0,2141 g AgCl.

$C_{13}H_{12}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 21,45.

Dimethyl-1,2-amino-5-benzimidazol.

Dimethyl-1,2-nitro-5-benzimidazol wird mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das nach 12 stündigem Stehen ausgefallene Zinndoppelsalz wird scharf abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und elektrolytisch entzinnt. Beim Verdampfen der Lösung im Vakuum krystallisiert das salzsaure Salz rötlich gefärbt aus. Zur nachher beschriebenen Chlorierung findet es unmittelbar in dieser Form Verwendung. Mit 50-proc. Kalilauge fällt man aus der wäßrigen Lösung das freie Amin und reinigt es durch Ausziehen im Soxleth mit Benzol oder Toluol und darauf folgendes Umkrystallisieren aus Benzol. Lange Nadeln, Schmelzp. 167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, mittelmäßig in Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzin.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus 50-proc. Alkohol in prismenförmigen Krystallen, Schmelzp. 239°.

0,0801 g Subst.: 13,9 ccm N_2 (15,5°, 758 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$ Ber. N 20,69 Gef. N 20,48.

Chlorierung des salzsauren Salzes. 2 Teile werden mit 2 Teilen konz. Salzsäure und 16 Teilen Eisessig vermischt und chloriert, bis die anfangs sich dunkel färbende Lösung hellgelb geworden ist und kein Chlor mehr aufnimmt. Nun wird mit Zinnchlorür–Eisessig reduziert, mit Wasser verdünnt, entzinnt und im Vakuum eingedampft, bis das

Digitized by Google

salzsaure Salz der gechlorten Verbindung ausfällt. Nach den Analysendaten liegt ein Gemisch von salzsaurem Dichlor- und Trichlordimethyloxy-benzimidazol vor (gef. 41,48 Cl statt 39,77 bzw. 46,97).

Für die Umwandlung in das im folgenden beschriebene Chinon kann das Gemisch verwandt werden.

Dimethyl-1,2-dichlor-6,7-benzimidazolchinon-4,5.

1 Teil des vorerwähnten Chlorierungsgemisches wird mit 5 Teilen Eisessig überschichtet und 1 Teil Salpetersäure hinzugefügt. Im Anfange tritt eine blaue Farbe auf, die aber bald verschwindet, und einer tiefroten Platz macht. Nach kurzem Erwärmen (10 Sekunden) ist die Reaktion vollendet. Beim Erkalten scheiden sich hellrote Krystalle ab, in denen das salpetersaure Salz des Chinons vorliegt. Beim Trocknen verlieren sie Salpetersäure und werden dunkel braunrot. Um das freie Chinon rein zu gewinnen, macht man es mit einer Natriumacetatlösung frei und krystallisiert aus Alkohol um. Tief braunrote, derbe Kryställchen, Schmelzp. über 300°.

0,1019 g Subst.: 0,1174 g AgCl.

$C_9H_6O_2C_2Cl_2$ Ber. Cl 28,94 Gef. Cl 28,50.

Die Verbindung verhält sich ganz so wie die analogen, hier beschriebenen Abkömmlinge des 4,5-Chinons des Benzimidazols. Ihr Reduktionsprodukt, eine 4,5-Dioxyverbindung, wird durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel ganz leicht in das Chinon zurückverwandelt.

c) Reihe des Phenyl-1-methyl-2-benzimidazols.

Unsere Versuche, so wie in den vorhergehenden Reihen das 5,6-Dioxyderivat zu erhalten, scheiterten daran, daß bei der Nitrierung der Nitro-5-verbindung die Nitrogruppe in das Phenyl eintritt, in Parastellung zur Verknüpfungsstelle. Wir haben darum das p-Chlor-phenylderivat der Nitrierung unterworfen. Gegen alles Erwarten tritt aber auch in diesem Falle die Nitrogruppe in das Phenyl und zwar in Orthostellung zum Halogen, denn dieses ist nun beweglich und läßt sich z. B. gegen den Anilidorest austauschen.

Digitized by Google

(*Nitro-3'-chlor-4'-phenyl*)-*1-methyl-2-nitro-5-benzimidazol.*

5 g (*p-Chlorphenyl*)-*1-methyl-2-nitro-5-benzimidazol* werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann mit 10 ccm roter rauchender Salpetersäure 2 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten gießt man auf die 3 fache Menge Eis und filtriert das ausgeschiedene Dinitroprodukt ab. Das Gemenge von salpeter- und schwefelsaurem Salz wird mit Ammoniak gekocht, abgesaugt, mit Ammoniak und dann mit Alkohol gut gewaschen und getrocknet.

Die Dinitroverbindung ist gut löslich in Nitrobenzol, löslich in Toluol, Xylol, alkoholischer Salzsäure, schwer löslich in Benzin und Benzol. Zur Analyse wird die Verbindung aus Eisessig umkrystallisiert und auf dem Wasserbad getrocknet. Kleine, derbe Krystalle, Schmelzpunkt 226°.

0,1003 g Subst.: 14,6 ccm N (18,5°, 760 mm).

$C_{14}H_9O_4N_4Cl$ Ber. N 16,86 Gef. N 17,05.

(*Anilido-4'-nitro-3'-phenyl*)-*1-methyl-2-nitro-5-benzimidazol.*

5 g der vorher beschriebenen Dinitrochlorverbindung werden mit 15 ccm Anilin 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit 40 ccm Alkohol versetzt. Nach 22 stündigem Stehen saugt man die ausgeschiedenen orangeroten Krystalle ab und wäscht mit Alkohol nach. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Toluol und Salzsäure, unlöslich in Alkali. Zur Analyse wird aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Da die so gereinigte Verbindung 1 Mol Krystalleisessig (ber. 13,36, gef. 12,30 $C_2H_4O_2$) enthält, wird sie im Vakuum bei 100° über Kali bis zur Konstanz getrocknet. Orangerote, prismenförmige Kryställchen, Schmelzp. 199°.

0,1149 g Subst.: 0,2594 g CO_2, 0,0465 g H_2O. — 0,0765 g Subst.: 11,9 ccm N_2 (21,5°, 754 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_5$	Ber. C 61,68	H 3,88	N 18,00
	Gef. „ 61,59	„ 4,53	„ 17,89.

6. Über Ketochloride und Chinone des Benzimidazols;

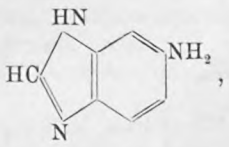
von *O. Dieckmann* und *A. Fingerling.*[1])

Die Veranlassung zu dieser Arbeit gaben die gleichen Überlegungen, die zu der analogen Untersuchung in der

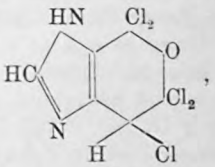
[1]) Dissert. Marburg 1898 bzw. 1903. Die Arbeiten sind auf Anregung von Herrn Th. Zincke entstanden. Mit seinem Einverständnis teile ich einige Ergebnisse, die für die hier behandelten Fragen von Interesse sind, daraus mit. Im experimentellen Teil sind noch einige

Digitized by Google

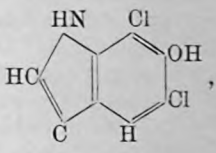
Reihe des Indazols führten.[1]) Auch der Gang, den die Untersuchung genommen hat, ist der gleiche, so daß es genügt, ihn durch Formelbilder wiederzugeben:



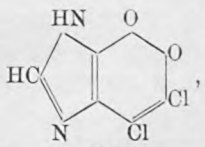
I



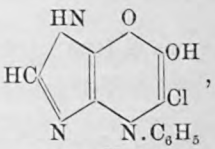
II



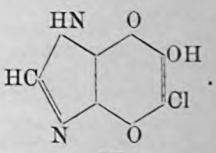
III



IV



V



VI

Ausgehend vom *Methyl-2-amino-5-benzimidazol* wurden mittels der gleichen Reaktionen entsprechende Ergebnisse erzielt.

Die Übereinstimmung in dem Verlauf der hier geschilderten Reaktionen mit den korrespondierenden in der Reihe des Naphtalins des Azimidobenzols, des Pseudoazimidobenzols und des Indazols ist nahezu vollkommen, und man könnte darum geneigt sein, auf eine weitgehende Ähnlichkeit dieser Bicyclen zu schließen. Daß dies bezüglich des Benzimidazols bestimmt nicht richtig ist, geht aus den vorausgehenden Mitteilungen hervor. Gerade das hier herausgegriffene Beispiel zeigt besonders deutlich, wie vorsichtig man in der Auswahl von Reaktionen sein muß, die bei der Lösung der hier behandelten Frage zu Vergleichszwecken dienen sollen, und wie richtig das hierüber in der ersten Mitteilung gesagte ist.[2])

---

spätere Beobachtungen vermerkt, die sich mit den aus den Dissertationen angeführten decken. Die Namen der Beobachter sind beigefügt.

[1]) Siehe die später folgende Mitteilung von R. Weldert.

[2]) A. 389, 307 (1912).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1. Reihe des Benzimidazols.

Nitro-5-benzimidazol.

Die von Bamberger und Berle[1]) durch Nitrierung von Benzimidazol gewonnene Verbindung erhält man bequemer durch einstündiges Kochen des *Nitro-4-phenylendiamins-1,2* mit 90-proz. Ameisensäure. Überschüssige Säure und Wasser werden im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Ausbeute 85 Proc. d. Th. Schmelzp. 203°.

Dichlor-4,6-oxy-5-benzimidazol (III).

1 Teil des feingepulverten Zinndoppelsalzes, das man bei der Reduktion des *Nitro-benzimidazols* mit Zinn und Salzsäure erhält, wird in einem Gemisch von 9 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Salzsäure verteilt. Unter Wasserkühlung leitet man in die Mischung Chlor ein bis zur Sättigung. Zunächst geht alles in Lösung, später scheidet sich Ammoniumchlorid aus. Man läßt das Halogen etwa 2 Tage einwirken und ersetzt währenddem von Zeit zu Zeit verlorengegangenes Chlor. Hierauf verjagt man das Chlor durch einen Kohlendioxydstrom und versetzt die ein *Ketochlorid* enthaltende Lösung mit Zinnchlorür, bis dieses nicht mehr verbraucht wird. Die Lösung wird entzinnt und dann bis zur Krystallisation eingedampft. Das in Nadeln krystallisierende salzsaure Salz der Dichlorverbindung wird so in guter Ausbeute erhalten (ber. Cl 44,42, gef. Cl 44,24). Aus dem Salz entsteht mit Natriumacetat die freie Verbindung, die sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Farblose, derbe Kryställchen. Schmelzp. über 250°. In Benzol und Äther ziemlich schwer löslich, schwer in Benzin.

0,1235 g Subst.: 0,1740 g AgCl.

$C_7H_4ON_2Cl_2$ Ber. Cl 34,92 Gef. Cl 34,84.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzin in Nadeln. Schmelzpunkt 212°.

0,1650 g Subst.: 0,1937 g AgCl.

$C_9H_6O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 28,93 Gef. Cl 29,04.

Dichlor-6,7-benzimidazolchinon-4,5 (IV).

Ein Gemisch von 5 Teilen salzsaurem *Dichlor-oxy-benzimidazol*, 20 Teilen Eisessig und 1 Teil Salpetersäure (1,4) wird gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die heftig einsetzende Reaktion

[1]) A. **273**, 340 (1893); O. Fischer u. W. Hess, B. **36**, 3968 (1903)

Digitized by Google

nachgelassen hat. Aus der tiefroten Lösung krystallisiert das salpetersaure Salz des Chinons in hellroten Krystallblättchen, die bei 162° unter Zersetzung schmelzen (ber. Cl 25,32, N 15,04; gef. Cl 25,45, N 15,17).

Im Vakuum bei 100° entweicht die Salpetersäure, es hinterbleibt das tiefrot gefärbte Chinon. Es läßt sich auch durch mehrmaliges Ausziehen des salpetersauren Salzes mit warmem Wasser gewinnen. Über 280° verkohlt es langsam In Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzol und Benzin.

0,1468 g Subst.: 0,2090 g CO_2, 0,0143 g H_2O. — 0,1396 g Subst.: 0,1841 g AgCl.

$C_7H_2O_2N_2Cl_2$	Ber. C 38,72	H 0,92	Cl 32,67
	Gef. „ 38,84	„ 1,09	„ 32,60.

Das Chinon wird von wäßrigen starken Säuren gelöst. Auch mit Alkali geht es in Lösung, wird dabei aber verändert.

Dichlor-6,7-dioxy-4,5-benzimidazol.

Beim Verreiben des Chinons mit Zinnchlorür erhält man das salzsaure Salz der Dioxyverbindung in feinen, farblosen Nadeln und daraus mit Natriumacetat die freie Verbindung. Krystallisiert aus Alkohol in warzenförmigen Gebilden. Schmelzp. 196°.

0,2535 g Subst.: 0,3552 g CO_2, 0,0437 g H_2O. — 0,1764 g Subst.: 0,2295 g AgCl.

$C_7H_4O_2N_2Cl_2$	Ber. C 38,36	H 1,84	Cl 32,38
	Gef. „ 38,22	„ 1,93	„ 32,17.

Diacetylverbindung. Krystallisiert aus Benzol in Nadeln. Schmelzpunkt 213°.

0,2120 g Subst.: 0,1995 g AgCl.

$C_{11}H_8O_4N_2Cl_2$	Ber. Cl 23,40	Gef. Cl 23,26.

Chlor-6-anil-7-oxy-5-benzimidazolchinon-4,7 (V).

Wird die rote Lösung des *Dichlorbenzimidazolchinons-4,5* in Alkohol mit Anilin versetzt und kurze Zeit gekocht, so färbt sie sich dunkelblau und bald beginnt die Abscheidung der Anilidoverbindung in bronzeglänzenden Nädelchen, die gepulvert braunrot werden. Zersetzen sich unter Schwarzfärbung gegen 280°. In den gebräuchlichen

Digitized by Google

Lösungsmitteln schwer löslich. Wird aus seinen dunkelroten Lösungen in Laugen beim Ansäuern unverändert wieder gewonnen. Bildet mit starken Säuren blaue Salze.

0,1410 g Subst.: 0,2940 g CO_2, 0,0388 g H_2O. — 0,1255 g Subst.: 16,8 ccm N (17°, 752 mm). — 0,1678 g Subst.: 0,0877 g AgCl.

$C_{13}H_8O_2N_3Cl$	Ber. C 57,01	H 2,95	N 15,39	Cl 12,96
	Gef. „ 56,88	„ 3,08	„ 15,45	„ 12,92.

Chlor-6-oxy-5-benzimidazolchinon-4,7 (VI).

Die blaue Lösung der vorher beschriebenen Anilidoverbindung wird erhitzt, bis die Farbe nach Rot umschlägt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der Oxyverbindung in roten Kryställchen ab. Werden diese mit der 50 fachen Menge Wasser erhitzt, so geht die zuerst rote Lösung in eine violette über und die freie Verbindung krystallisiert in Form grünlich schillernder Blättchen aus. Schmelzp. über 250°. In Alkohol, Benzol, Benzin, Äther schwer löslich.

0,1840 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0285 g H_2O. — 0,1630 g Subst.: 0,1170 g AgCl.

$C_7H_3O_3N_2Cl$	Ber. C 42,31	H 1,52	Cl 17,86
	Gef. „ 42,07	„ 1,73	„ 17,75.

Die mit Säuren entstehenden Salze sind rot, und die mit Alkalien sich bildenden blau gefärbt.

2. *Reihe des Methyl-2-benzimidazols.*

Dichlor-4,6-oxy-5-methyl-2-benzimidazol.

Wird in Form seines *salzsauren Salzes*, ausgehend von dem salzsauren *Amino-5-methyl-2-benzimidazol*[1]) oder dessen Zinndoppelsalz in der gleichen Weise gewonnen, wie das Salz der vorher beschriebenen, methylfreien Verbindung. Kleine, farblose Nädelchen, die über 250° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser löslich und daraus durch konz. Salzsäure wieder fällbar.

0,1793 g Subst.: 0,3089 g AgCl.

$C_8H_4ON_2Cl_2.HCl$ Ber. Cl 42,30 Gef. Cl 42,14.

Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht

[1]) B. 5, 923 (1872); 30, 1911 (1897).

Digitized by Google

Dichlor-6,7-methyl-2-benzimidazolchinon-4,5.

Die Bedingungen bei Ausführung der Oxydation sind die gleichen wie bei dem methylfreien Chinon. Zunächst bildet sich wieder das salpetersaure Salz, das durch Behandlung mit Wasser in die freie Verbindung überführbar ist. Das tiefrote Chinon verkohlt oberhalb 280° und gleicht auch in seinen übrigen Eigenschaften dem einfachen Analogon.

0,1651 g Subst.: 0,2494 g CO_2, 0,0318 g H_2O. — 0,2198 g Subst.: 23,6 ccm N (14°, 747 mm).

$C_8H_4O_2N_2Cl_2$	Ber. C 41,56	H 1,74	N 12,16
	Gef. „ 41,21	„ 2,15	„ 12,54.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man aus dem Chinon die zuerst von Macquenne[1]) dargestellte *Methyl-2-imidazoldicarbonsäure-4,5.*

Dichlor-6,7-dioxy-4,5-methyl-2-benzimidazol.

Wird bei der Reduktion des Chinons mit Zinnchlorür als salzsaures Salz erhalten, das über 250° unter Zersetzung schmilzt.

0,1155 g Subst.: 0,1845 g AgCl.

$C_8H_5O_2N_2Cl_2.HCl$ Ber. Cl 39,64 Gef. Cl 39,49.

Diacetylverbindung. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 148°.

Chlor-6-anil-7-oxy-5-methyl-2-benzimidazolchinon-4,7
(analog V, $CH_3.C$ statt HC).

Aus dem Chinon mit Anilin in alkoholischer Lösung. Krystallisiert aus Alkohol in braunroten Nädelchen, die gegen 300° verkohlen. Gleicht in seinen Eigenschaften dem methylfreien Analogon.

0,2310 g Subst.: 29,2 ccm N (12°, 741 mm). — 0,2025 g Subst. 0,1009 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$ Ber. N 14,64 Cl 12,32 Gef. N 14,69 Cl 12,32.

Chlor-6-oxy-5-methyl-2-benzimidazolchinon-4,7
(analog VI, $CH_3.C$ statt HC).

Darstellung wie die analoge Verbindung aus der einfachen Reihe. Gleicht dieser in Eigenschaften und Verhalten. Zersetzt sich unter Schwarzfärbung über 250°.

0,2246 g Subst.: 0,3714 g CO_2, 0,0559 g H_2O. — 0,1608 g Subst.: 0,1129 g AgCl.

$C_8H_5O_3N_2Cl$	Ber. C 45,17	H 2,37	Cl 16,68
	Gef. „ 45,11	„ 2,78	„ 16,44.

[1]) C. r. **111**, 114 (1890).

Digitized by Google

3. *Reihe des Phenyl-2-benzimidazols* (K. Fink).

Das als Ausgangsmaterial benötigte *Nitro-5-phenyl-2-benzimidazol* ist von Pinnow u. Wiskott[1]) aus der Benzalverbindung des *Nitro-4-phenylendiamins-1,2* gewonnen worden. Da die Ausbeute nach diesem Verfahren und anderen bereits beschriebenen[2]) nicht gut ist, haben wir die gewünschte Verbindung aus der Dibenzoylverbindung des Diamins bereitet.

Dibenzoylverbindung des Nitro-4-phenylendiamins-1,2.

1 Teil *Nitro-4-phenylendiamin-1,2*, 2 Teile *Dimethylanilin* und 2 Teile Benzoylchlorid werden miteinander verrieben. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch sehr stark und erstarrt nach wenigen Minuten zu einem dicken Brei, der mit Eisessig angerieben und scharf abgesaugt wird. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, Benzol und Benzin. Krystallisiert aus Aceton in schwach gelb gefärbten Blättchen. Schmelzp. 234°.

0,1568 g Subst.: 0,3810 g CO_2, 0,0608 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_4N_3$ Ber. C 66,47 H 4,19 Gef. C 66,29 H 4,34

Wird die Verbindung in Alkohol suspendiert und unter Erwärmung allmählich Natron- oder Kalilauge hinzugesetzt, so geht zunächst alles in Lösung; beim Überschuß von Alkali aber krystallisieren Alkalisalze der Dibenzoylverbindung in leuchtend roten, derben Krystallen aus. An der Luft erleiden sie schnell Zersetzung.

Nitro-5-phenyl-2-benzimidazol.

Das *Dibenzoylphenylendiamin* wird mit alkoholischer starker Kalilauge solange am Rückflußkühler erhitzt, bis das zuerst entstandene Kaliumsalz der Dibenzoylverbindung zerstört ist. Eine Probe der Lösung darf, mit Wasser verdünnt, keine wesentliche Trübung mehr zeigen. Das Reaktionsgemisch wird jetzt mit viel Wasser verdünnt, abfiltriert, und das Reaktionsprodukt aus dem Filtrat mit Eisessig ausgefällt.

Durch Umkrystallisieren der gut getrockneten Verbindung aus absolutem Alkohol wird sie gereinigt. Nadeln, Schmelzp. 206°. (P. u. W. 203°).

Die Reduktion zum *Amino-5-phenyl-2-benzimidazol*, das für die folgenden Versuche benötigt wurde, erfolgt nach den Angaben von Pinnow und Wiskott.[3]) Reduziert man mit Zinn und Salzsäure, so tritt nebenher Kernchlorierung ein.

---

[1]) B. **32**, 901 (1899).
[2]) Muttelet, Bl. (3) **19**, 519 (1898); O. Kym, B. **32**, 2178 (1899).
[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Tetrachlor-4,4,6,7-keto-5-phenyl-2-benzimidazoldihydrid-4,5.

1 g salzsaures *Aminophenylbenzimidazol* wird in einem Gemisch aus 10 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt und chloriert. Nach 1—2 stündigem Einleiten hat sich alles gelöst, und allmählich fällt das Reaktionsprodukt in weißen Nadeln aus. Das Chlor wird in einer offenen Schale abgeblasen und die Ausscheidung abfiltriert. In ihr liegt das salzsaure Salz des Tetrachlor-ketochlorides vor.

Krystallisiert aus Eisessig in prismatischen Krystallen. Schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

0,1118 g Subst.: 0,2089 g AgCl.

$C_{13}H_6ON_2Cl_4.HCl$ Ber. Cl 46,13 Gef. Cl 46,22.

Versuche, das freie Ketochlorid in reiner Form zu erhalten, schlugen fehl. Es zersetzt sich sofort unter Braunfärbung. Durch Reduktion des salzsauren Salzes gewinnt man das

Dichlor-4,6-oxy-5-phenyl-2-benzimidazol.

Ausführung wie oben. Wird das zunächst erhaltene salzsaure Salz in Eisessig gelöst und mit Natriumacetat versetzt, so fällt auf Wasserzusatz die freie Verbindung aus. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp. 240°. Von 225° an Dunkelfärbung.

0,0553 g Subst.: 0,0570 g AgCl.

$C_{13}H_8ON_2Cl_2$ Ber. Cl 25,41 Gef. Cl 25,50.

Dichlor-6,7-phenyl-2-benzimidazol-chinon-4,5.

Darstellung aus der salzsauren Dichlor-oxyverbindung wie im oben beschriebenen analogen Fall. Das Ortho-chinon ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, mittelmäßig in Nitrobenzol, sehr schwer in Benzol und Benzin. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in prächtigen, metallisch glänzenden, braunvioletten Nadeln, die bei 305° unter Zersetzung schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit roter, in Natronlauge beim Erwärmen mit grüner Farbe.

0,0424 g Subst.: 0,0414 g AgCl.

$C_{13}H_6O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 24,20 Gef. Cl 24,15.

4. *Reihe des Phenyl-1-methyl-2-benzimidazols.*

Phenyl-1-methyl-2-dichlor-6,7-benzimidazol-chinon-4,5.

Darstellung aus dem oben beschriebenen *Phenyl-1-methyl-2-oxy-5-dichlor-4,6-benzimidazol* in der gewöhnlichen Weise. Läßt sich aus Benzol umkrystallisieren. Feine, braunrote, prismatische Gebilde, die bei 229° zu einer tiefdunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Gleicht in

Digitized by Google

seinen Eigenschaften den oben beschriebenen analogen Chinonen aus der Reihe des Benzimidazols.

0,0521 g Subst.: 0,0482 g AgCl. — 0,1742 g Subst.: 0,3496 g CO_2, 0,0446 g H_2O.

$C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl 23,10	C 54,72	H 2,62
	Gef. „ 22,87	„ 54,73	„ 2,86.

Phenyl-1-methyl-2-dioxy-4,5-dichlor-6,7-benzimidazol.

Wird aus dem vorher beschriebenen Chinon durch Reduktion mit schwefliger Säure gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in glänzenden Krystallen, die sich oberhalb 160° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen, ohne scharf zu schmelzen.

0,1350 g Subst.: 0,1238 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 22,95 Gef. Cl 22,67.

Die alkalischen Lösungen der Dioxyverbindung färben sich an der Luft blau. Schon durch verdünnte Salpetersäure wird sie in das Chinon zurückverwandelt.

IV. Untersuchungen in der Reihe des Benzothiazols;

von *K. Fries* und *W. Buchler.*

Für die vergleichenden Versuche wurden das *Amino-6-phenyl-2-benzothiazol* (I) und die entsprechende Oxyverbindung verwandt.

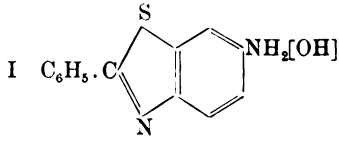
Die Aminoverbindung ist bereits lange bekannt.[1]) Sie wird aus der Nitroverbindung gewonnen, und diese erhält man bei der Nitrierung des *Benzothiazols.* Es ist bemerkenswert, daß die Nitrogruppe wie beim Benzimidazol und im Gegensatz zum Naphtalin die β-Stellung aufsucht.

Wir haben das *Nitro-6-phenyl-2-benzothiazol* auch nach der Methode von Jakobson aus dem Nitro-4-thiobenz-anilid (II) gewonnen. Die Oxydation zum Thiazol gelingt aber nicht gut und auch nur unter besonderen Umständen. Versucht man sie in der üblichen Weise auszuführen, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf; man erhält dann das *Bis-[(nitro-4-phenylimido)-benzoyl]-disulfid* (III), das durch Reduktion mittels Natriumsulfids in das Thioamid zurückver-

[1]) A. W. Hofmann, B. 13, 1223 (1880); Bogert u. Abrahamson, Am. Soc. 47, 827 (1922).

Digitized by Google

wandelt wird. Aus Thioharnstoffen[1]) und Phenyl-thiourethan[2]) sind ähnliche Verbindungen bereits gewonnen worden, aus Thiocarbonsäureamiden unseres Wissens nicht.



Das *Amino-6-phenyl-2-benzothiazol* (I) wurde von uns bisher nur nach zwei Richtungen hin untersucht. Einmal prüften wir, ob die aus ihm mit Benzaldehyd entstehende Benzalverbindungen sich nach der Methode von Haase[3]) in eine Acridinverbindung umwandeln läßt. Das ist hier aber so wenig der Fall, wie in der Benzimidazolreihe. Weiterhin haben wir das Amin mit Diazoniumverbindungen umgesetzt und fanden, daß es mit *p-Nitro-phenyldiazoniumchlorid* in schwach saurer Lösung zu einer Diazaminoverbindung kuppelt. Wenn Bogert und Abrahamson[4]) mit demselben Reagens in stark saurer Lösung einen Aminoazofarbstoff erhielten, so ist das nach den Feststellungen von Kurt H. Meyer über den Verlauf dieser Reaktion durchaus regelrecht. Verschiedenheiten zwischen den Aminen im Verlauf der Kupplung machen sich deutlich nur in schwach saurer Lösung bemerkbar.

Zahlreicher sind die vergleichenden Versuche, die, ausgehend vom *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol*, ausgeführt wurden. Wir haben die Oxyverbindung aus ihrem Methyläther dargestellt und diesen durch Oxydation des *Thio-(benz-p-anisidids)* (IV), das sich, unter Benutzung der Erfahrungen von Reissert[5]) und von Kindler[6]) über die Umwandlung von

---

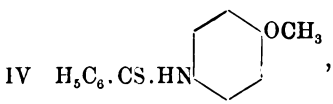
[1]) Storch, M. 11, 149 (1890).
[2]) Jakobson, B. 19, 1076 (1886); 26, 2364 (1893).
[3]) a. a. O. [4]) a. a. O. [5]) B. 37, 3708 (1904).
[6]) A. 431, 207 (1922).

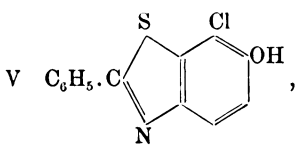
Digitized by Google

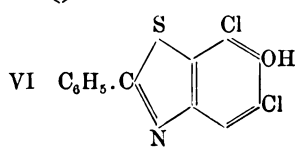
Säureamiden in Thioamide, auch in größeren Mengen gewinnen läßt.

Unsere Bemühungen, die Methoxylverbindung nach der Methode von A. W. Hofmann unmittelbar aus *Benz-(p-anisidid)* oder nach der Methode von Ziegler aus *Benzal-p-anisidin* durch Verschmelzen mit Schwefel herzustellen, waren erfolglos. Ebensowenig führten Versuche zum Ziel, aus der Schiffschen Base das Thiazolderivat nach einer Weise zu gewinnen, die in einzelnen Fällen mit Erfolg benutzt wurde[1]), so nämlich, daß man Schwefelwasserstoff anlagert und den sich zunächst bildenden Thioalkohol oxydiert. In diesem Falle bleibt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes nicht auf der ersten Stufe stehen, sie führt vielmehr zu einer Spaltung in Anisidin und Thiobenzaldehyd, der sofort in die polymere Form übergeht. Wir fanden, daß Benzalanilin ebenso leicht in der gleichen Weise gespalten wird. Die Methode eignet sich zur Darstellung polymerer Thioaldehyde.

Der Verlauf der Chlorierung des *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazols* ist zunächst der gleiche wie in der Benzimidazolreihe, es wird die dem Hydroxyl benachbarte α-Stellung besetzt (V). Bei der weiteren Einwirkung des Chlors tritt aber ein deutlicher Unterschied zutage; das Halogen nimmt sofort die noch freie β-Orthostellung ein (VI). Die Zwischenbildung eines Ketochlorids läßt sich nicht feststellen.





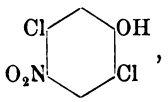


Der Konstitutionsbeweis für beide Verbindungen wurde auf folgendem Wege erbracht: Durch Nitrierung von *Dichlor-2,5-phenol* entsteht das bereits von Kehrmann[2]) aus *Dichlor-2,5-chinon-1,4-monoxim* dargestellte *Dichlor-2,5-nitro-4-phenol* (VII), aus dem sich mittels Natriumsulfids leicht das *Bis-(oxy-5-chlor-4-nitro-2-phenyl)-disulfid* (VIII) gewinnen läßt. Das aus ihm durch Reduktion hervorgehende

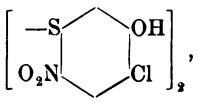
[1]) B. 47, 1640 (1914); A. 442, 301 (1925).
[2]) B. 21, 3319 (1888).

Digitized by Google

Oxy-5-chlor-4-amino-2-phenylmercaptan wird durch Benzoylchlorid in *Chlor-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* (VIII) übergeführt. Es ist mit dem durch Chlorierung entstehenden *Chlor-oxy-benzothiazol* nicht identisch und diesem kommt darum Formel VI zu. Da aus beiden Monochlorverbindungen bei der Chlorierung dasselbe *Dichlor-oxy-benzothiazol* hervorgeht, müssen die beiden Chloratome, wie in Formel VI, die Plätze 5 und 7 einnehmen.



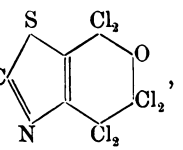
VII

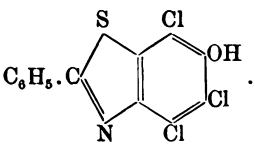


VIII

IX

Wirkt Chlor in größerer Konzentration längere Zeit auf das *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* ein, so bleibt die Reaktion bei der Bildung des *Hexachlor-4,4,5,5,7,7-oxo-6-phenyl-2-benzothiazoltetrahydrids-4,5,6,7* (X) stehen. Daß von den sechs Halogenatomen keines in das seitliche Phenyl eingetreten ist, folgt aus der Bildung von *Trichlor-4,5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* (XI) bei der Reduktion des Ketochlorids:

X 

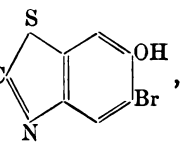
XI 

Die Verteilung der drei Chloratome in jener Verbindung auf die Plätze 4, 5 und 7 geht aus ihrem Verhalten bei der alkalischen Spaltung hervor; es entsteht Benzoesäure.

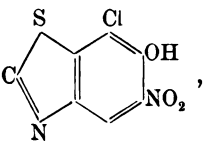
Bei der Einwirkung von Brom auf das *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* geht die Reaktion anscheinend den gleichen Weg wie bei der Chlorierung, man erhält zunächst ein Monobromderivat, in das sich leicht ein zweites Bromatom einführen läßt. Übereinstimmung im Reaktionsverlauf mit der Chlorierung wird man von vornherein für selbstverständlich halten. Wir waren darum nicht wenig überrascht, als wir fanden, daß sie es nur scheinbar ist. Das

Digitized by Google

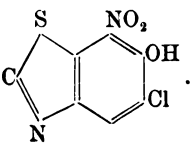
zunächst eintretende Bromatom nimmt nicht wie das Chlor die dem Hydroxyl benachbarte α-Stellung, sondern die β-Stellung ein (XII). Denn führt man in die Monobromverbindung ein Chloratom ein, so erhält man ein *Chlor-brom-oxy-phenyl-benzothiazol*, das verschieden ist von dem aus dem Chlorderivat IX zu erhaltenden *Chlor-5-brom-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* und identisch mit dem Bromierungsprodukt der in 7-Stellung durch Chlor substituierten Verbindung.

XII 

,

XIII 

,

XIV 

.

Es ist schwer zu verstehen, daß Chlor und Brom bei der Substitution verschiedene Plätze einnehmen. Eines geht aber mit Bestimmtheit daraus hervor, daß der Unterschied zwischen einer α- und β-ständigen Orthostellung, der für in β-Stellung substituierte naphtoide Bicyclen so außerordentlich charakteristisch ist, und der auch im Benzimidazol noch hervortritt, beim Benzothiazol nach den bisherigen Erfahrungen sich kaum mehr zu erkennen gibt.

Dieser Erfahrung entspricht auch das Ergebnis der Einwirkung von *Salpetersäure* auf die Monohalogenderivate V und IX; wie bei den benzoiden Verbindungen tritt Nitrierung ein, sie führt zu den Nitrochlorsubstitutionsprodukten XIII und XIV; die Bildung eines Nitrobromketons ist auch nicht spurenweise festzustellen.

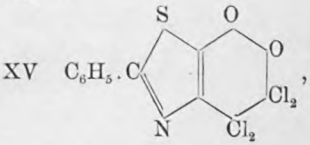
Bei der Nitrierung des *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazols* selbst entsteht zur Hauptsache das *Nitro-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol*, daneben ein Isomeres, wahrscheinlich die Nitro-5-verbindung.

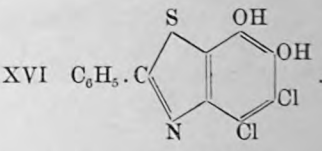
Die Stellung der Nitrogruppe in jener Verbindung läßt sich mittels einer einfachen Überlegung aus der Tatsache

Digitized by Google

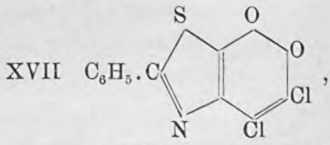
folgern, daß die durch Reduktion entstehende Amino-oxyverbindung durch Chlorierung bei Anwesenheit von Salzsäure das gleiche Reaktionsprodukt liefert, das man durch Chlorierung des Reduktionsproduktes von XIV erhält, nämlich das *Tetrachlor-4,4,5,5-dioxo-6,7-phenyl-2-(benzothiazoltetrahydrid-4,5,6,7)* XV.

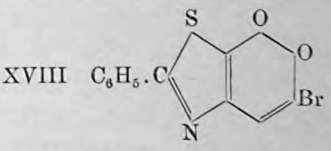
Durch Reduktion von XV wurde das *Dichlor-4,5-dioxy-6,7-phenyl-2-benzothiazol* XVI gewonnen, das bei der Oxydation in *Dichlor-4,5-phenyl-2-benzothiazolchinon-6,7* (XVII) übergeht.





Zu dem gleichen *Benzothiazol-o-chinon* (XVII) führt auch die Oxydation der Trichlorverbindung XI mit Salpetersäure. Man darf darum den Schluß ziehen, das dem durch Oxydation von *Dibrom-5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* gebildeten Brom-phenyl-benzothiazolchinon die Formel XVIII zukommt.





Die bisherigen Untersuchungen in der Reihe des Benzothiazols führen zu dem Ergebnis, daß es zu den *benzoiden Bicyclen* gehört. Nach unseren Erfahrungen in anderen Reihen ist kaum anzunehmen, daß die noch in Gang befindlichen Untersuchungen an diesem Ergebnis etwas ändern werden. Hier liegt also der bemerkenswerte Fall vor, daß trotz der Anellierung zweier dehydrierter Ringsysteme der Bicyclus keine naphtoiden Eigenschaften annimmt. Eine Deutung hierfür versuchte der eine von uns in der Einleitung zu geben.

Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol fluoresziert in alkalischer Lösung sehr stark. Dasselbe tun auch seine Halogensubstitutionsprodukte, dagegen nicht die Nitroderivate. Bei

Digitized by Google

den Alkalisalzen des *Oxy-6-methyl-2-benzothiazols* ist keine Fluoreszenz erkennbar. Diese Beobachtungen erinnern an die Befunde von F. Henrich[1]) bei *Oxy-benzoxazolverbindungen.*

Im experimentellen Teil ist noch die Synthese eines linearen Naphtothiazols beschrieben, und es sind die Ergebnisse von Versuchen über die Neigung Schiffscher Basen zur Acridinbildung mitgeteilt.[2])

Beschreibung der Versuche.

1. Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol und Umwandlungsprodukte.

Zur Gewinnung der Oxyverbindung gingen wir vom *Thiobenz-p-anisidid* aus, welches nach der von A. W. v. Hofmann gefundenen, von A. Reissert[3]) und namentlich von K. Kindler[4]) verbesserten Methode aus dem *Benz-p-anisidid* erhalten wurde.

Thiobenz-p-anisidid (IV).

Unter ständigem Rühren gibt man zu einer Mischung von 25 g *Benz-p-anisidid* und 200 ccm Xylol ein fein gepulvertes Gemenge von 11,5 g Phosphorpentasulfid und 16 g Kaliumsulfid und erhitzt 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Die klare, rotbraune Lösung wird sodann von den Schmieren abgegossen, welche zweimal durch $^1/_2$stündiges Erhitzen mit je 75 ccm Xylol ausgezogen werden. Aus den vereinigten Lösungen scheidet sich beim Eindunsten das Schwefelungsprodukt in warzenförmig gruppierten, derben gelbbraunen Krystallen ab. Zur Entfernung von Verunreinigungen löst man in wenig heißem Alkohol, gießt die heiße Füssigkeit in kühle verdünnte Natronlauge und filtriert nach kurzem Stehenlassen ab. Das rotbraune, klare Filtrat wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis

[1]) B. 54, 2492 (1921); 55, 3911 (1922).
[2]) Vgl. den allgemeinen Teil.
[3]) S. 234, Anm. 5. [4]) S. 234, Anm. 6.

Digitized by Google

es nur noch schwach alkalisch reagiert, wobei das Thioamid in Gestalt hellgelber, verfilzter Nadeln sich ausscheidet. Wird das Filtrat angesäuert, so fällt in geringer Menge ein rötlich gefärbtes Öl aus, welches das Thioamid verunreinigt; saure Reaktion ist daher zu vermeiden.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das *Thiobenz-p-anisidid* in prachtvollen, leuchtend gelben Krystallen vom Schmelzp. 135°. Ausbeute 87 Proc. d. Th. Leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, mittelmäßig in Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, Benzin, schwer in Äther. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine gelbe Lösung; Natronlauge löst in der Kälte langsam, bei Gegenwart von etwas Alkohol rascher auf.

0,1402 g Subst.: 7,5 ccm N (16°, 731 mm). — 0,1680 g Subst.: 0,1643 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}ONS$	Ber.	N 5,76	S 13,19
	Gef.	„ 6,08	„ 13,43.

Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

24,1 g *Thiobenz-p-anisidid*, in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst, werden in 500 ccm $^1/_1$ n-Natronlauge eingegossen. Die kalte, nötigenfalls durch Filtration zu reinigende Lösung läßt man unter dauerndem Rühren in eine Lösung von 80 g Ferricyankalium in 300 g Wasser (etwa 20-proc.) einfließen. Zur Beendigung der Reaktion setzt man das Rühren 2 Stunden fort und filtriert das in hellen Flocken ausgeschiedene Thiazol ab. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser (das Filtrat muß farblos ablaufen) und Trocknen krystallisiert man aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält lange weiße Prismen vom Schmelzp. 117°. Ausbeute 80 Proc. d. Th.

In der alkoholischen Mutterlauge findet sich außer dem Thiazol und etwas unverändertem *Thiobenz-p-anisidid* stets auch *Benz-p-anisidid* vor. Das Thioamid wird also bei der Oxydation zum geringen Teil entschwefelt. Ein „Imidodisulfid“ wurde nicht beobachtet. In Äther und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Alkohol, Eisessig, Benzin und Salzsäure.

Digitized by Google

0,1271 g Subst.: 6,4 ccm N (15°, 731 mm). — 0,1193 g Subst.: 6,1 ccm N (14°, 733 mm).

$C_{14}H_{11}ONS$ Ber. N 5,81 Gef. N 5,74, 5,87.

Aufspaltung durch alkoholische Kalilauge. 5 g des Thiazols werden mit 20 g gepulvertem Ätzkali gut verrieben und mit 25 ccm absolutem Alkohol 72 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der krystalline Rohrinhalt löst sich in Wasser glatt auf; die Lösung fluoresziert grün, färbt sich beim Stehen an der Luft rasch dunkel und scheidet das von Fries und Engelbertz[1]) beschriebene *Diamino-2,2'-dimethoxy-5,5'-diphenyl-disulfid* ab, das, aus Benzin umkrystallisiert, bei 81° schmilzt.

Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

15 g *Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol* werden in 40 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Bombenrohr während 18 Stunden auf 100° erhitzt. Man dampft alsdann den Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne ein, behandelt die ausgeschiedene weiße Masse mit verdünnter überschüssiger Natronlauge und filtriert das nicht Gelöste ab, worauf man das Filtrat in überschüssige Essigsäure eingießt. Die ausgeschiedenen Flocken werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Man erhält so die Oxyverbindung in Form farbloser, stark lichtbrechender Rhomboeder vom Schmelzp. 227°; die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Oxyderivat läßt sich aus Aceton, Benzol, Nitrobenzol, Eisessig oder Alkohol umkrystallisieren, während es in Äther, Benzin und in Wasser auch heiß unlöslich ist. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; die alkalischen Lösungen dagegen sind gelb und fluoreszieren intensiv grün. Durch konz. Alkalien erhält man gelbe, krystalline Alkalisalze. Durch 24stündiges Behandeln mit kalter konz. alkoholischer Kalilauge wird das Thiazol nicht angegriffen.

[1]) A. 407, 208 (1915).

Digitized by Google

0,1545 g Subst.: 0,3919 g CO_2, 0,0599 g H_2O. — 0,1407 g Subst.: 7,9 ccm N (15°, 737 mm).

$C_{13}H_9ONS$	Ber.	C 68,69	H 3,99	N 6,17
	Gef.	„ 69,29	„ 3,92	„ 6,45.

Acetylverbindung. Weiße, verfilzte Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 140°.

0,1011 g Subst.: 0,0867 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{11}O_2NS$ Ber. S 11,91 Gef. S 11,78.

Oxy-6-methyl-2-benzothiazol.

5 g des nach Fries und Engelbertz[1]) dargestellten und durch Vakuumdestillation gereinigten *Methoxy-6-methyl-2-benzothiazols* werden im Bombenrohr mit 20 ccm gesättigter Bromwasserstoff–Eisessiglösung 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der krystalline Rohrinhalt abfiltriert und, wenn nötig, mit Natronlauge von alkaliunlöslichen Teilen getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man farblose, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmelzp. 162°.

Das *Oxy-7-methyl-2-benzothiazol* ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, in der Hitze leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, schwerer in Benzin; in Salzsäure ist das Produkt leicht löslich, desgleichen in Alkalien, deren Lösungen, im Gegensatz zu den alkalischen Lösungen des *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazols*, keine Spur sichtbarer Fluoreszenz aufweisen. Konz. Schwefelsäure bildet mit der Verbindung eine farblose Lösung.

0,1111 g Subst.: 0,1564 g $BaSO_4$.

C_8H_7ONS Ber. S 19,41 Gef. S 19,33.

Chlor-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (V).

In eine Lösung von 1,14 g *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* in 40 ccm Eisessig wird ein aus 0,35 g Kaliumpermanganat und 4 ccm konz. Salzsäure bereiteter Strom von Chlorgas langsam eingeleitet; danach läßt man die Lösung im verschlossenen Gefäß 1 Stunde lang stehen, gießt sie dann in 200 ccm Wasser ein und krystallisiert den ausgeschiedenen weißen Niederschlag aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 165°. Ausbeute 95 Proc. d. Th.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol,

[1]) A. 407, 208 (1915).

Digitized by Google

weniger leicht in Eisessig und Benzin. Die gelben alkalischen Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz.

0,1620 g Subst.: 0,0909 g AgCl.

$C_{13}H_8ONClS$ Ber. Cl 13,56 Gef. Cl 13,88.

Methyläther. Wird aus *Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol* durch Chlorierung gewonnen, wobei man, wie vorher beschrieben, verfährt. Die ausgeschiedenen Flocken werden aus Eisessig umkrystallisiert und bilden schöne weiße Prismen vom Schmelzp. 138°. Ausbeute: 90 Proc. d. Th.

0,1486 g Subst.: 0,0755 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ONClS$ Ber. Cl 12,86 Gef. Cl 12,59.

Behandelt man den Äther mit Bromwasserstoff-Eisessiglösung im Druckrohr mehrere Stunden bei 100°, so wird er glatt zur freien Monochlor-oxyverbindung verseift, die mit der oben beschriebenen identisch ist. Durch alkalische Spaltung entsteht Benzoesäure. Daraus geht hervor, daß das Halogen nicht im seitlichen Phenyl steht.

Dichlor-5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (VI).

Man verfährt so wie bei der Darstellung der Monochlorverbindung, nur verwendet man die doppelte Menge Kaliumpermanganat und erwärmt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmelzp. 199°. Leicht löslich in Aceton und Äther, schwerer in Benzin.

0,1353 g Subst.: 0,1307 g AgCl.

$C_{13}H_7ONCl_2S$ Ber. Cl 23,95 Gef. Cl 23,89.

Das Auftreten eines *Ketochlorids*, auf das wir besonders Acht gaben, wurde nicht beobachtet. Mit Salpetersäure (1,4) entsteht aus der Dichlorverbindung ein nicht näher untersuchtes o-Chinon.

Brom-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (XII).

Zu einer in der Wärme dargestellten Lösung von 11,4 g *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* in 200 ccm Eisessig läßt man ein Gemisch von 8 g Brom in 25 ccm Eisessig eintropfen. Das zunächst ausgeschiedene, rotbraune Produkt besteht aus dem bromwasserstoffsauren Salz der Monobromverbindung und einem nicht näher untersuchten Perbromid. Es geht bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung, wobei

Digitized by Google

die Bromfarbe verschwindet. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe, stark lichtbrechende Prismen des bromwasserstoffsauren Salzes ab, das, rasch erhitzt, gegen 217° unter Zersetzung schmilzt.

Durch Behandeln mit wäßrigem Ammoniak erhält man aus dem Salz die freie Base, welche, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmelzp. 169° bildet. Sie lösen sich in der Kälte leicht in Alkohol, Äther, Nitrobenzol, in der Hitze leicht in Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. Konz. Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung, verdünnte Natronlauge ein gelb gefärbtes Natronsalz, welches sich in viel Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löst.

0,1163 g Subst.: 0,0709 g AgBr.

$C_{13}H_8ONBrS$ Ber. Br 26,11 Gef. Br 26,00.

Die 5-Stellung des Bromatoms folgt daraus, daß bei der Einwirkung von Chlor das

Chlor-7-brom-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol

entsteht. Da dieselbe Verbindung aus *Chlor-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* durch Bromierung gewonnen wird; so ist in ihr die Stellung der Halogenatome nicht zweifelhaft. Krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln, Schmelzp. 205°. Genaueres über Darstellung und Eigenschaften findet man in der Dissertation Buchler.

0,1142 g Subst.: 0,1081 g AgCl, AgBr.

$C_{13}H_7ONClBrS$ Ber. AgCl, AgBr 0,1110.

Acetylverbindung. Weiße Prismen, Schmelzp. 211° (aus Eisessig).

0,1269 g Subst.: 0,0783 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_9O_2NClBrS$ Ber. S 8,38 Gef. S 8,47.

Dibrom-5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

Behandelt man das Monobromderivat mit Brom in kaltem Eisessig, so erhält man Gemische von Bromhydraten und Perbromiden. Das Dibromid wird aber glatt erhalten, wenn man die Ausscheidung von Bromhydraten und Perbromid durch beständiges Erhitzen und Verwendung von

Digitized by Google

sehr viel Eisessig verhindert. (Genaue Beschreibung Dissertation Buchler.) Leicht löslich in Äther und Aceton, weniger leicht in Benzol, Eisessig, Alkohol und Benzin, schwer in Wasser. Das gelbe Natronsalz wird in Lösung grün.

0,1267 g Subst.: 0,1297 g AgBr.

$C_{13}H_7ONBr_2S$ Ber. Br 41,51 Gef, Br 41,57.

Wir haben besonders darauf geachtet, ob sich auf irgendeine Weise bei der Weiterbromierung der Monobromverbindung ein *Ketobromid* erhalten läßt. Das ist nicht der Fall.

Beim Behandeln der Dibromverbindung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in Eisessig entsteht das *Brom-5-phenyl-2-benzothiazol-chinon-6,7*; es krystallisiert aus wenig Eisessig in roten, prismatischen Gebilden. Ganz rein wurde die Verbindung nicht erhalten. Ein unscharf bei 163° schmelzendes Material zeigt einen zu geringen Bromgehalt (23,85 statt 24,97 Proc.).

Nitro-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

Zu dem aus 11,4 g *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* und 50 ccm Eisessig bereiteten feinen Brei setzt man eine Lösung von 5 g Salpetersäure (1,4) in 20 ccm Eisessig und arbeitet die gelb gefärbte Masse gut durch. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man schließlich auf dem Wasserbade auf 60°, gießt nach dem Erkalten das Gemisch in Wasser und krystallisiert die ausgeschiedenen braunen Flocken aus Eisessig um. Die Eisessigmutterlauge liefert beim Aufarbeiten eine weitere Menge des Nitroproduktes. Ausbeute: 80 Proc. d. Th. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 171°.

Aus den Endlaugen erhält man ein gelbes Produkt, welches uneinheitlich ist, und in dem vielleicht das isomere *Nitro-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* vorhanden ist. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, mittelmäßig in Eisessig, Alkohol und Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; die rotbraunen Alkalisalze sind in viel Wasser ohne Fluorescenz löslich.

0,1514 g Subst.: 13,8 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2S$ Ber. N 10,29 Gef. N 10,45.

Digitized by Google

Amino-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

Das Gemisch von 5 g *Nitro-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* und 100 ccm siedendem Alkohol versetzt man mit 20 ccm konz. Salzsäure und trägt im Verlauf einer halben Stunde 10 g geraspeltes Zinn ein. Schließlich kocht man noch $^1/_2$ Stunde. Es scheidet sich das Zinndoppelsalz in Gestalt eines gelben Niederschlages ab. Aus einem Alkohol–Wassergemisch krystallisiert es in weißen Nadeln. Die alkoholisch-wäßrige Lösung wird nach Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in der Siedehitze entzinnt und die zinnfreie Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Die aus dem salzsauren Salz mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisiert aus Benzin in haarfeinen, hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; aus Benzol erhält man sie in Form stark lichtbrechender, gelber Tetraeder, die unter Abgabe von Benzol verwittern. Die gelben, alkalischen Lösungen dunkeln an der Luft rasch.

0,0876 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2S$ Ber. N 11,57 Gef. N 11,74.

Brom-5-nitro-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

Brom-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol wird in ähnlicher Weise nitriert wie die bromfreie Verbindung (Näheres Dissertation Buchler). Das Reaktionsprodukt erhält man durch Umkrystallisieren aus Eisessig in goldgelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 80 Proc. d. Th.; das Auftreten eines *Nitro-brom-ketons* ließ sich nicht feststellen. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. Die Wasserlösung des rotbraunen Natriumsalzes zeigt keine sichtbare Fluorescenz.

0,1321 g Subst.: 9,1 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{13}H_7O_3N_2BrS$ Ber. N 7,98 Gef. N 8,13.

Chlor-7-nitro-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (XIII) wird durch Nitrierung von *Chlor-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* gewonnen. Methode wie im vorigen Beispiel. Läßt sich

Digitized by Google

aus Eisessig umkrystallisieren. Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 203°. Ausbeute: 80 Proc. d. Th. Die Bildung eines Nitrochlorketons tritt nicht ein.

0,1062 g Subst.: 0,0483 g AgCl. — 0,0895 g Subst.: 7,05 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{13}H_7O_3N_2ClS$	Ber. Cl 11,56	N 9,15
	Gef. „ 11,25	„ 9,15.

2. Synthese von Chlor-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (IX).

Nitro-4-dichlor-2,5-phenol (VII).

32 g *Dichlor-2,5-phenol* werden in 100 ccm Chloroform gelöst und unter kräftigem Rühren langsam mit 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Beim Abkühlen der warm gewordenen Chloroformlösung scheiden sich Krystalle aus, die abfiltriert und aus Benzin umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln, Schmelzp. 117°. Das aus der Chloroformmutterlauge gewinnbare Reaktionsprodukt wird über das aus Wasser umkrystallisierbare gelbe Natriumsalz gereinigt (Zusatz von Tierkohle). Ausbeute: 80 Proc. d. Th.)

Acetylverbindung. Farblose Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 89°.

0,1367 g Subst.: 0,1566 g AgCl.

$C_8H_5O_4NCl$	Ber. Cl 28,37	Gef. Cl 28,34.

Durch weitere Nitrierung entsteht *Dinitro-4,6-dichlor-2,5-phenol*, gelbe, prismatische Krystalle, Schmelzp. 146°. Näheres Dissertation Buchler.

Bis-(nitro-2-chlor-4-oxy-5-phenyl)-disulfid (VIII).

Zu der aus 20 g *Nitro-4-dichlor-2,5-phenol*, 4 g Ätznatron und 120 ccm heißem Wasser bereiteten tiefgelben Flüssigkeit fügt man eine Lösung von Natriumdisulfid, hergestellt durch Verschmelzen mit 12 g krystallisiertem Natriumsulfid und 1,4 g Schwefel und nachträglicher Verdünnung mit 20 ccm Wasser. Man hält das Reaktionsgemisch noch $^1/_2$ Stunde in schwachem Sieden, verdünnt dann mit 80 ccm kaltem Wasser und läßt die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit langsam unter Umrühren in verdünnte Essigsäure eintropfen. Nach 4stündigem Stehen wird das

Digitized by Google

ausgeschiedene Produkt abfiltriert, aus Nitrobenzol oder Aceton umkrystallisiert und so das Disulfid in Gestalt farbloser Prismen erhalten, welche sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen, unter Abgabe von Krystallösungsmittel gelb färben; sie schmelzen getrocknet unter lebhafter Zersetzung bei 277°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, mittelmäßig in Eisessig, Nitrobenzol und Aceton, schwer in Benzin, Benzol, Chloroform. Die Alkalisalze sind tiefgelb gefärbt.

0,1254 g Subst.: 0,1426 g $BaSO_4$.
$C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S_2$ Ber. S 15,67 Gef. S 15,62.

Acetylverbindung. Aus Eisessig gelbe Nadeln, Schmelzp. 194°.

0,1684 g Subst.: 0,1598 g $BaSO_4$.
$C_{16}H_{10}O_8N_2Cl_2S_2$ Ber. S 13,00 Gef. S 13,03.

Amino-2-chlor-4-oxy-5-phenylmercaptan.

10 g Disulfid werden in 200 ccm Alkohol unter Erhitzen gelöst und mit 10 g geraspeltem Zinn versetzt. Zur siedenden Mischung werden nun im Laufe einer Viertelstunde langsam 60 ccm rauchende Salzsäure zugegeben, wobei die heftig wallende Lösung sich nicht trüben darf. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen ist die anfangs gelbe Lösung stark aufgehellt und das Zinn verbraucht. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung, mit Wasser versetzt, sich nicht mehr trübt. Aus der entzinnten Lösung scheidet sich beim Eindampfen das salzsaure Salz ab. Aus seiner mit Tierkohle gekochten und filtrierten wäßrigen Lösung erhält man es auf Zusatz von konz. Salzsäure in farblosen Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Der Staub der Verbindung reizt, eingeatmet, heftig zum Niesen.

0,1063 g Subst.: 0,1163 g $BaSO_4$. — 0,1035 g Subst.: 0,1397 g AgCl.
$C_6H_6ONClS \cdot HCl$ Ber. S 15,12 Cl 33,44
Gef. „ 15,05 „ 33,39.

Wird das Chlorhydrat mit Alkali oder Ammoniak behandelt, so bilden sich hellgelb gefärbte, grün fluorescierende Lösungen, die durch Luftsauerstoff fast augenblicklich blau gefärbt werden.

Digitized by Google

Oxy-6-chlor-5-phenyl-2-benzothiazol (IX).

10 g des oben beschriebenen Chlorhydrates werden mit überschüssigem Benzoylchlorid erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht; diese gießt man unter Turbinieren in verdünnte Sodalösung ein. Nach 24stündigem Stehen saugt man das Reaktionsprodukt ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol unter Tierkohlezusatz. Farblose, lanzettenförmige Blättchen, Schmelzp. 152°. Es liegt die *Benzoylverbindung* des in der Überschrift genannten Benzothiazolderivates vor.

0,1033 g Subst.: 0,0680 g $BaSO_4$.
$C_{20}H_{12}O_2NClS$ Ber. S 8,76 Gef. S 8,70.

Kalte, verdünnte Natronlauge greift die Verbindung kaum an, sehr rasch dagegen wird sie von heißer, alkoholischer Natronlauge unter Bildung einer gelben, grünlich fluorescierenden Lösung gespalten. Beim Ansäuern fällt die *freie Oxyverbindung* in weißen Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol erhält man die Verbindung in Form farbloser Blättchen oder Nädelchen vom Schmelzp. 219°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Nitrobenzol und Aceton. Das gelbe Natriumsalz ist in viel Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

0,1074 g Subst.: 0,2345 g CO_2, 0,0306 g H_2O_2. — 0,1049 g Subst.: 5,1 ccm N (15°, 757 mm). — 0,1142 g Subst.: 0,1010 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8ONClS$	Ber.	C 59,64	H 3,08	S 12,25	N 5,35
	Gef.	„ 59,57	„ 3,19	„ 12,15	„ 5,74.

Durch Chlorieren der Verbindung in Eisessiglösung mit der theoretisch nötigen Menge Chlorgas entsteht das oben beschriebene *Dichlor-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* vom Schmelzp. 198°. Es folgt daraus, daß in diesem die Chloratome die 5- und 7-Stellung besetzen.

Chlor-5-brom-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.

Chlor-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol wird in siedender Eisessiglösung mit der nötigen Menge Brom versetzt. Man kocht so lange, bis die Bromfarbe verschwunden ist. Beim

Digitized by Google

Erkalten scheidet sich das gelbe bromwasserstoffsaure Salz ab. Die freie Base reinigt man durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol oder Benzol. Farblose Nadeln, Schmelzp. 196°. Leicht löslich in Aceton und Äther. Die wäßrige Lösung des gelben Natriumsalzes fluoresciert grün.

0,1430 g Subst.: 0,1420 g AgClAgBr.

$C_{13}H_7ONClBrS$ Ber. AgClAgBr 0,1390.

Eine Mischung mit dem oben als *Chlor-7-brom-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* beschriebenen Isomeren (Schmelzpunkt 205°) schmolz bei 185°.

Acetylverbindung. Aus Eisessig farblose Prismen. Schmelzp. 225°.

0,1067 g Subst.: 0,0661 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_9O_2NClBrS$ Ber. S 8,38 Gef. S 8,51.

Nitro-5-chlor-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (XIII).

Chlor-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol wird unter gleichen Bedingungen nitriert, wie es bei der isomeren Chlor-7-verbindung geschah. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Eisessig in gelben, prismenförmigen Gebilden. Schmelzpunkt 189°. Bildet braune, in viel Wasser ohne Fluorescenz lösliche Alkalisalze.

0,1015 g Subst.: 8,2 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{13}H_7O_3N_2ClS$ Ber. N 9,14 Gef. N 9,37.

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol erhält man ein Zinndoppelsalz des *Amino-7-chlor-5-oxy-6-phenyl-2-benzothiazols.* Bei der Chlorierung geht es in das unten beschriebene, aus *Amino-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* entstehende Tetrachlorketochlorid vom Schmelzpunkt 177° über. Die Folgerungen aus dieser Tatsache sind in der Einleitung gezogen.

3. Ketochloride und Chinone des Phenyl-2-benzothiazols.

Hexachlor-4,4,5,5,7,7-oxo-6-phenyl-2-benzothiazol-tetrahydrid-4,5,6,7 (X).

Wird das in Eisessig gelöste *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* mit überschüssigem Chlor bei Gegenwart von Salzsäure

Digitized by Google

behandelt, so erhält man zunächst das *Dichlor-5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol-chlorhydrat* (Schmelzpunkt der Base 198°). Um die Ausscheidung dieses nun sehr langsam mit Chlor weiter reagierenden Salzes zu vermeiden, wird wie folgt verfahren: 1 Teil *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol* wird in 80 Teilen siedendem Eisessig gelöst und ein schneller Chlorstrom, möglichst im direkten Sonnenlicht, so lange eingeleitet, bis die nach einiger Zeit auftretenden Ausscheidungen wieder verschwunden sind. Die erkaltete, mit Chlor gesättigte Lösung bleibt verschlossen und im Sonnenlicht 24 Stunden stehen. Verbrauchtes Chlor wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Der Boden des Gefäßes bedeckt sich mit prachtvollen, schwach gelben Prismen. Ausbeute aus 10 g Oxyverbindung 6—8 g. Unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Hexachlorketochlorid farblose Prismen vom Schmelzp. 204°, welche sich mit der Zeit schwach gelb färben.

Die Verbindung ist recht beständig. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, mittelmäßig in Alkohol, Eisessig und Benzin; mit konz. Schwefelsäure erhält man eine schwach gelbe Lösung. Kaltes, verdünntes Alkali greift kaum an, mit Natronlauge und Alkohol färbt sich der Körper rasch braun. Eine Auflösung von Kaliumjodid in Eisessig zeigt mit ihm erst beim Anwärmen deutliche Jodausscheidung.

0,0874 g Subst.: 0,1724 g AgCl.

$C_{13}H_5ONCl_6S$ Ber. Cl 48,81 Gef. Cl 48,80.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig erhält man das nachher beschriebene, bei 173° schmelzende *Trichlor-4,5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.*

Weitere Chlorierung führt zu einem *Hepta-* und einem *Octo-chlorketochlorid* (Näheres Dissertation Buchler).

Trichlor-4,5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol (XI).

Darstellung durch Verseifung seines Methyläthers.

Methyläther. Eine Lösung von 1 Teil *Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol* in 100 Teilen Eisessig wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung mit Chlorgas behandelt und

Digitized by Google

unter wiederholtem Nachsättigen mit Chlor im verschlossenen Gefäß so lange aufbewahrt, bis die nach einiger Zeit beginnende Ausscheidung weißer, verfilzter Nadeln nicht mehr zunimmt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Verbindung rein. Lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, Schmelzp. 201°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin. Verdünnte Natronlauge greift den Körper nicht an, konz. Schwefelsäure löst ihn ohne Farberscheinung auf.

0,1028 g Subst.: 0,1273 g AgCl.

$C_{13}H_5ONCl_3S$ Ber. Cl 30,87 Gef. Cl 30,63.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° tritt Spaltung ein, wobei unter anderem Benzoesäure entsteht. Daraus folgt, daß die drei Chloratome im anellierten Benzolkern stehen.

Wird der Methyläther 12 Stunden mit Bromwasserstoff–Eisessig auf 100° erhitzt, so erhält man die *freie Trichlor-oxyverbindung.* Sie wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 173°; leicht löslich in Aceton, Äther, mäßig in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. Die Lösung in Laugen zeigt grüne Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst farblos auf.

0,1012 g Subst.: 0,1311 g AgCl.

$C_{13}H_6ONCl_3S$ Ber. Cl 32,18 Gef. Cl 32,19.

Die Trichlorverbindung geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in *Dichlor-4,5-phenyl-2-benzothiazol-chinon-6,7* (XVII) über.

Tetrachlor-4,4,5,5-dioxo-6,7-phenyl-2-benzothiazol-tetrahydrid-4,5,6,7 (XV).

3 g Zinndoppelsalz des *Amino-7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazols* oder des aus dem oben beschriebenen *Chlor-5-nitro-7-derivat* entstehenden Reduktionsproduktes werden in 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 4 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Möglichst im direkten Sonnenlicht leitet man in die Suspension unter häufigem Umschwenken einen lang-

Digitized by Google

samen Chlorstrom ein. Das Gemisch färbt sich zunächst grünschwarz, bald darauf blutrot; mit der Zeit macht diese Farbe einer intensiv gelben Platz. Die mit Chlor gesättigte Lösung bleibt verschlossen 2 Tage stehen. Dann wird vom Pinksalz abfiltriert und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, wobei sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Benzol–Benzingemisch (1:3) oder besser aus wenig Eisessig wird die Verbindung in Form lancettförmiger, gut ausgebildeter Krystalle erhalten; ihre Farbe ist weiß, wandelt sich aber beim Stehen an der Luft, rascher auf dem Wasserbade, in Gelb um. Schmelzpunkt 177°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe; Alkali greift langsam an, alkoholisches Alkali augenblicklich unter weitgehender Zersetzung. Die Verbindung macht aus Jodkalium in Eisessig Jod frei.

0,1158 g 0,1588 g Subst.: 0,1718 g, 0,2355 g AgCl.

$C_{13}H_5O_2NCl_4S$ Ber. Cl 37,22 Gef. Cl 36,70, 36,69.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür–Eisessig entsteht das *Dichlor-4,5-dioxy-6,7-phenyl-2-benzothiazol* (XVI). Krystallisiert aus Eisessig in undeutlichen Krystallen vom Schmelzp. 247°.

Dichlor-4,5-phenyl-2-benzothiazol-chinon-6,7 (XVII).

Das Chinon entsteht sowohl bei der Oxydation von *Dichlor-4,5-dioxy-6,7-phenyl-2-benzothiazol* als auch bei der von *Trichlor-4,5,7-oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.*

3 g der Di- oder Trichlorverbindung werden in 5 ccm Eisessig aufgeschlämmt und tropfenweise unter Umrühren mit 2 g Salpetersäure (1,4) versetzt. Die alsbald rot gefärbte Lösung wird nach 5 Minuten in Wasser gegossen; die ausgeschiedenen Flocken werden aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so schön ausgebildete rote, flache Prismen, die bei 231° schmelzen. Auch aus wenig Aceton oder Benzol sowie aus Alkohol, Nitrobenzol und Benzin krystallisiert die Verbindung. Mit konz. Schwefelsäure bildet sie eine

Digitized by Google

rote Lösung, während Alkali eine intensive Grünfärbung hervorruft.

0,1168 g Subst.: 0,1097 g AgCl.

$C_{18}H_5O_2NCl_3S$ Ber. Cl 23,25 Gef. Cl 23,23.

Durch Reduktion mittels Zinnchlorür–Eisessiglösung geht das Chinon in die Dioxyverbindung zurück.

4. Amino-6-phenyl-2-benzothiazol und Umwandlungsprodukte.

Nitro-6-phenyl-2-benzothiazol.

Die Verbindung ist durch Nitrierung von *Phenyl-2-benzothiazol* erhalten worden.[1]) Wir haben die Methode verbessert. Vom *Thiobenz-(nitro-4-anilid)* ausgehend haben wir auch nach der Methode von Jacobson die *Thiazolverbindung* gewonnen und damit einen weiteren Beweis erbracht, daß die Nitrogruppe bei der Nitrierung die 6-Stellung eingenommen hat.

Thiobenz-(nitro-4-anilid) (II).

Die Schwefelung des *Benz-(nitro-4-anilids)* erfolgt ähnlich wie die des oben beschriebenen *Brom-1-thiobenznaphtalids-2.* Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus wenig Benzol erhält man leuchtend gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 147°. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 45 Proc. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Thiamid eine hellgelbe Lösung, aus der es mit Wasser unverändert gefällt wird. In Natronlauge löst es sich leicht auf.

0,1030 g Subst.: 0,0936 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{10}O_2N_2S$ Ber. S 12,41 Gef. S 12,48.

Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung können 2 Produkte entstehen. Nimmt man die Operation bei gewöhnlicher Temperatur vor, so erhält man ein „Imido-disulfid"; oxydiert man bei 90—100°, so erhält man, wenn auch in schlechter Ausbeute, das *Nitro-6-phenyl-2-benzothiazol.* Nebenher entsteht regelmäßig durch Entschweflung das *Benz-(nitro-4-anilid)* zurück.

---

[1]) A. W. v. Hofmann, B. 13, 1223 (1880); Bogert u. Abrahamson, a. a. O.

Digitized by Google

Bis-(nitro-4-phenylimido)-benzoyl-disulfid (III).

10 g *Thiobenz-(nitro-4-anilid)* werden in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Rühren tropfenweise zu einer kalten Lösung von 30 g Ferricyankalium und 120 ccm Wasser gegeben, wobei sich hellgelbe Flocken abscheiden. Nach 2 stündigem Rühren wird abfiltriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Das getrocknete Produkt wird dann in siedendem Benzol gelöst und filtriert; beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle ab, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, bei 197° schmelzen. Sie erwiesen sich als schwefelfrei und identisch mit *Benz-nitro-4-anilid.*

Aus der Benzolmutterlauge wird durch Benzin ein gelbes, alsbald krystallinisch erstarrendes Öl abgeschieden; nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man gelbe Nadeln, die unzersetzt bei 145° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Benzin und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine gelbe Lösung.

0,1132 g Subst.: 0,1063 g $BaSO_4$. — 0,0134 g Subst.: 0,1048 g Campher, $\Delta = 10$.

$C_{26}H_{16}O_4N_4S_2$	Ber.	S 12,51	Mol.-Gew.	512,4
	Gef.	„ 12,90	„	511,5.

Während das Disulfid von kalter verdünnter Natronlauge nicht angegriffen wird, löst alkoholisches Kali es unter Dunkelfärbung auf; nach kurzem Kochen (1—2 Minuten) erhält man beim Verdünnen mit Wasser nur noch eine ganz geringe Trübung. Beim Ansäuern fällt ein gelber Körper, der mit dem *Thiobenz-(nitro-4-anilid)* identisch ist.

Reduktion. 0,5 g Disulfid, gelöst in 5 ccm heißem Alkohol, werden mit einer Lösung von 0,15 g Ätznatron in 0,5 ccm Wasser kurze Zeit auf 100° erwärmt. Fügt man nun 0,13 g festes Natriumsulfid hinzu ($Na_2S.9H_2O$), erwärmt weitere 5 Minuten und versetzt die Lösung mit viel kaltem Wasser, so trübt sie sich nicht mehr. Beim Ansäuern werden gelbe Flocken ausgeschieden, die aus Benzol umkrystallisiert, bei 147° schmelzen. Das Disulfid ist zum *Thiobenz-nitro-4-anilid* zurück reduziert worden; Mischschmelzp. 146,5° (keine Depression).

Nitro-6-phenyl-2-benzothiazol.

Eine Lösung von 60 g Ferricyankalium in 200 ccm Wasser wird auf 90—100° erhitzt. Unter ständigem Rühren gibt man zu der Flüssigkeit 10 g *Thiobenz-nitro-4-anilid,* gelöst in 100 ccm 5-proc. Natronlauge, langsam hinzu. Die ausgeschiedenen Flocken werden nach 12 Stunden abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Man krystallisiert das gelbbraune Produkt mehrmals unter Zusatz von Tierkohle

Digitized by Google

aus Eisessig um und erhält so in schlechter Ausbeute einen schwach gelben Körper (Nadeln), der bei 193° schmilzt.

0,1372 g Subst.: 0,1254 g $BaSO_4$. — 0,0165 g Subst.: 0,1752 g Campher, $\Delta = 15$.

$C_{13}H_8O_2N_2S$	Ber.	S 12,51	Mol.-Gew.	256,2
	Gef.	„ 12,56	„	251.

Außer dem Thiazol findet man im Reaktionsprodukt stets wechselnde Mengen von *Benz-nitro-4-anilid* und von Imido-disulfid vor. Als Methode zur Darstellung größerer Mengen des Nitrobenzothiazols kommt die Oxydation des *Thiobenz-nitro-4-anilids* nicht in Frage. Man erhält dagegen das Nitrothiazol in guter Ausbeute durch Nitrierung des *Phenyl-2-benzothiazols*. Während nach A. W. v. Hofmann[1]) das *Phenyl-2-benzothiazol* von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wird, stellen Bogert und Abrahamson[2]) fest, daß eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,6, also eine höchst konzentrierte mit Stickoxyden fast gesättigte Säure, die Nitrierung sofort bewirkt. Diese Unstimmigkeit erscheint Bogert schwer verständlich, doch liegt es auf der Hand, daß die Konzentration der Säure dabei eine Rolle spielt. Es wurde festgestellt, daß eine Säure vom spez. Gew. 1,53 das Thiazol nur zu etwa 50 Proc. in die Nitroverbindung verwandelt, während schwächere, aber auch noch deutlich rauchende Säuren das Nitroprodukt nicht mehr zu bilden vermögen.

Ein reineres Material und bessere Ausbeuten als nach Bogert erhielten wir auf die folgende Weise:

21 g *Phenyl-2-benzothiazol* werden in 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Unter ständigem kräftigem Rühren gibt man zu dieser Lösung eine solche von 10,5 g Kaliumnitrat in 75 ccm konz. Schwefelsäure in dem Maße zu, daß die Temperatur 75° nicht überschreitet. Nach beendigter Operation erhitzt man unter Rühren die Lösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad und läßt danach die abgekühlte Lösung in 3 Liter Wasser einlaufen. Das ausfallende, hellgelbe Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert; Schmelzpunkt 193° (Bogler 188°). Ausbeute 87 %. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach der Methode von Jacobson erhaltenen *Nitro-6-benzothiazol* liegt bei 193°.

[1]) B. 13, 1223 (1880).
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

Untersuchung über die Neigung zur Acridinbildung bei dem Amino-6-phenyl-2-benzothiazol (I).

Das *Amino-6-phenyl-2-benzothiazol* wird nach der von Bogert und Abrahamson[1]) gegebenen Vorschrift durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Abweichend wurde die Reinigung durch 2 maliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollzogen. Das (*Benzal-amino*)-*6-phenyl-2-benzothiazol* haben wir ebenfalls nach Angabe dieser Autoren dargestellt.

1,1 g salzsaures *Amino-6-phenyl-2-benzothiazol* wird mit 1,4 g *Benzal-amino-6-phenyl-2-benzothiazol* in 30 ccm Alkohol 15 Stunden am Rückflußkühler mit kleiner Flamme zu schwachem Sieden erhitzt. Ein Teil des Chlorhydrats (0,2 g) geht dabei nicht in Lösung. Die warme, filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten eine gelbliche Masse ab, welche abfiltriert wird. Beim Aufarbeiten der Ausscheidung wurde der größte Teil der Benzalverbindung zurückgewonnen. Die Bildung einer Acridinverbindung ließ sich nicht nachweisen, auch nicht im Filtrat.

(Nitro-4-phenyl)-diazoamido-6-phenyl-2-benzothiazol.

Die aus 0,7 g Nitranilin bereitete Diazoniumchloridlösung wird unter ständigem Rühren in eine Suspension von 1,2 g *Amino-6-phenyl-2-benzothiazol* — dargestellt durch Auflösen des Amins in wenig heißem Eisessig und Fällen mit 8 ccm Wasser — langsam eingetragen; die Suspension färbt sich alsbald braun. Nach 1 stündigem Turbinieren wird filtriert, das braune Produkt abgepreßt, gut getrocknet und zur Reinigung zunächst mit Benzol ausgekocht (2 mal), wobei das Benzol sich tief dunkel färbt, während der Bodenkörper braungelb wird. Man krystallisiert ihn sodann aus Anilin um; die zu einem Brei erstarrten goldgelben Krystalle werden gut abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit wenig Alkohol gewaschen. Sie schmelzen unter heftiger Zersetzung bei 209°. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit brauner Farbe unter Zersetzung auf. Wird die alkoholische Suspension mit Natronlauge versetzt, so entsteht eine wundervolle rotviolette Lösung, aus welcher beim Ansäuern das gelbe Produkt wieder ausgeschieden wird.

0,0834 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N_5S$ Ber. N 18,66 Gef. N 18,44.

Da beim Erwärmen mit einem Gemisch gleicher Teile Wasser und Schwefelsäure Stickstoffentwicklung eintritt, so nehmen wir an, daß eine Diazoaminoverbindung vorliegt.

---

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

5. Versuche zur Darstellung von Amino-5-phenyl-2-benzothiazol.

Die bisher bekannte Methode[1]) liefert nur geringe Ausbeuten. Wir suchten darum nach einer neuen.

Das Thiazol sollte ausgehend vom *Thiobenzoesäure-(nitro-4-amino-2-phenyl)-ester* dargestellt werden. Alle Versuche, diesen Ester aus *Brom-2-nitro-5-anilin* durch Umsetzung mit Kaliumthiobenzoat zu erhalten, verliefen ergebnislos. Daran änderte sich auch nichts, als wir an Stelle des freien Amins die Acetylverbindung verwandten.

Ohne Erfolg blieben auch die Versuche, das *Bis-(dinitro-2,4-phenyl)-disulfid* durch partielle Reduktion in *Nitro-4-amino-2-thiophenol* umzuwandeln. Mit Natriumsulfid scheint totale Reduktion einzutreten. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung wurde nicht die dem Schwefel benachbarte Nitrogruppe, sondern die andere reduziert. Wir erhielten das zuerst von H. A. Müller[2]) auf anderem Wege dargestellte *Bis-(nitro-2-amino-4-phenyl)-disulfid.* (Schmelzp. 221°, Diacetylverbindung 258°. Müller 221° und 259°).

Erst später fand im hiesigen Institut Fräulein Stuckenbrock, daß die Acylverbindungen des *Bis-(nitro-4-amino-2-phenyl)-disulfids* (aus *Brom-2-nitro-5-anilin* und Na_2S_2) sich glatt in *Nitro-5-benzothiazole* überführen lassen. Darüber wird später berichtet.

Auch den *Thiobenzoesäure-(dinitro-2,4-phenyl)-ester* zogen wir mit zu den Versuchen heran. Die partielle Reaktion gelang uns aber nicht.

Nebenbei wurde die Beobachtung gemacht, daß der Ester durch Chlor glatt in Benzoyl-chlorid und *Dinitro-2,4-phenylschwefelchlorid* gespalten wird, was darum bemerkenswert ist, weil das Chlorid aus dem Disulfid oder Mercaptan nicht zugängig ist.

Dinitro-2,4-phenyl-schwefelchlorid.

2 g *Thiobenzoesäure-(dinitro-2,4-phenyl)-ester* werden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme gelöst und noch warm mit trockenem Chlorgas gesättigt. Nach 12stündigem Stehen wird die Lösung im Vakuum eingeengt; dabei scheiden sich gelbe Krystalle und ein stechend riechendes Öl ab. Letzteres wird durch scharfes Absaugen und Abpressen von den Krystallen getrennt; es ist Benzoylchlorid. Das feste Reaktionsprodukt läßt sich aus einer Mischung von Benzol und Benzin oder aus wenig Tetrachlorkohlen-

[1]) B. **32**, 3532 (1899). [2]) Z. f. F. **5**, 357 (1905).

Digitized by Google

stoff umkrystallisieren und bildet prachtvolle gelbe Prismen vom Schmelzp. 99°. In ihm liegt das *Dinitro-2,4-phenylschwefelchlorid* vor. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, weniger löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Benzin. Die alkoholische Suspension gibt mit Natronlauge eine rotbraune Färbung. Die Verbindung ist sehr reaktionsfähig.

0,1401 g Subst.: 0,0849 g AgCl. — 0,1175 g Subst.: 12,6 ccm N (17°, 739 mm).

$C_6H_3O_4N_2SCl$ Ber. Cl 15,12 N 11,94 Gef. Cl 15,00 N 12,27.

In der geschilderten Reaktion ist ein neuer Weg zur Darstellung von Schwefelchloriden gefunden worden. Die Spaltung verläuft quantitativ.

6. Naphtothiazole.

Brom-1-benz-naphtalid-2.

24,7 g *Benz-naphtalid-2* werden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst und in der Hitze mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Zu der siedenden Lösung setzt man unter kräftigem Rühren 16 g Brom, in 20 ccm Eisessig gelöst, hinzu. Das Brom wird augenblicklich aufgenommen. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in Nadeln ab und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Benzoylierung von *Brom-1-naphtylamin-2*. Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 159°. Ausbeute 90 Proc. d. Th.

0,1023 g Subst.: 0,595 g AgBr.

$C_{17}H_{12}ONBr$ Ber. Br 24,53 Gef. Br 24,19.

Brom-1-thiobenznaphtalid-2.

31,6 g *Brom-1-benznaphtalid-2*, gelöst in 300 ccm siedendem Toluol, werden unter Umschütteln mit 11,5 g fein gepulvertem Phosphorpentasulfid versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch $1^1/_2$ Stunde in schwachem Sieden, gießt die Lösung noch heiß von den der Gefäßwand anhaftenden Schmieren ab, löst die nach dem Erkalten ausgeschiedenen gelben Krystalle zur Reinigung in Alkohol und gießt die warme Lösung in verdünnte Natronlauge ein, wobei das Thioamid

Digitized by Google

gelöst bleibt; nach dem Filtrieren säuert man die Lösung an und reinigt die abgeschiedenen gelben Flocken durch Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei tiefgelbe Prismen vom Schmelzp. 161° erhalten werden. Leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, mittelmäßig in Benzol, Alkohol, Eisessig und Benzin. Konz. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung; von verdünnten Alkalien wird das Thioamid langsam, bei Gegenwart von Alkohol rasch aufgelöst.

0,1518 g Subst.: 0,1063 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}NBrS$ Ber. S 9,37 Gef. S 9,37.

Lineares Brom-4-phenyl-2-naphtothiazol.

10 g des Thioamids werden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und in überschüssige, verdünnte Natronlauge eingegossen. Die klare Flüssigkeit läßt man alsdann unter Turbinieren zu einer kalten Lösung von 40 g Ferricyankali in 160 ccm Wasser langsam zutropfen, wobei sich gelbe Flocken ausscheiden, welche nach 12 stündigem Stehen filtriert und mit Wasser gründlich gewaschen werden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus einer Benzol–Benzinmischung oder aus Aceton erhält man gelbe Krystalle, die undeutlich bei 156° schmelzen. Ausbeute 70 Proc. Ziemlich leicht in Benzol und Eisessig löslich, schwer in Alkohol und Benzin. Wird von wäßrigen Laugen nicht angegriffen; auch verdünnte alkoholische Kalilauge ist bei kurzem Kochen ohne Einfluß. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotgelbe Lösung. Daß eine Thiazolverbindung entstanden ist und nicht ein Derivat des *Di-benzoyl-disulfids*, folgt aus dem Verhalten und der Molekulargröße.

0,0206 g Subst.: 0,1601 g Campher, $\Delta = 15$. — 0,1130 g Subst: 0,0637 g AgBr. — 0,0979 g Subst.: 0,0638 g $BaSO_4$. — 0,1298 g Subst.: 4,8 ccm N (17,5°, 752 mm).

$C_{17}H_{10}NBrS$	Ber.	Mol.-Gew.	340	Br	23,50	S	9,44	N 4,1
	Gef.	„	343	„	23,99	„	8,95	„ 4,3.

Angulares β-Naphtothiazol.

Das Thiazol wurde zuerst von A. W. v. Hofmann[1]) durch Verschmelzen von *Benz-naphtalid-2* und Schwefel in

[1]) B. **19**, 1072 (1886); B. **20**, 1803 (1887).

Digitized by Google

einer Ausbeute von 10 Proc. gewonnen. Nach dem Jacobsonschen Verfahren erhielten wir 40 Proc. d. Th.

Thiobenz-naphtalid-2. Die Schwefelung des *Benz-naphtalids* wird in der gleichen Weise wie oben bei der Bromverbindung vorgenommen. Das in der alkalischen Lösung bleibende Thioamid muß rasch filtriert und sofort aus dem Filtrat mit verdünnter Mineralsäure gefällt werden, da beim Stehen an der Luft die alkalische Thioamidlösung bald unter Rückbildung *Benz-naphtalid* auszuscheiden beginnt. Auch beim Thioacetnaphtalid[1]) ist dieser Vorgang beobachtet.

Zur Reinigung wird aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp. 152°. Ausbeute 53 Proc. d. Th. Leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. Verdünnte Alkalien lösen das Thioamid langsam, bei Gegenwart von Alkohol schnell auf; mit konz. Schwefelsäure bildet es eine gelbe Lösung.

0,1450 g Subst.: 0,1290 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}NS$ Ber. S 12,18 Gef. S 12,22.

Liefert durch Oxydation in alkalischer Lösung das *angulare β-Naphtothiazol.* Verfahren wie bei der Darstellung der linearen Verbindung.

Zur Reinigung behandelt man das Rohprodukt mit heißer rauchender Salzsäure und filtriert nach einiger Zeit die warme Mischung durch Glaswolle ab. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab; durch Wasserzusatz wird die Fällung vervollständigt. Unter Zusatz von Tierkohle aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Thiazol analysenrein. Es ist in allen Eigenschaften mit dem von A. W. v. Hofmann erhaltenen identisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Ausbeute 85 Proc. d. Th.

7. Einwirkung von Schwefel und von Schwefelwasserstoff auf Benzal-p-anisidin.

Die Versuche galten der Darstellung von *Oxy-6-phenyl-2-benzothiazol.*

a) *Benz-p-anisidid und Schwefel.* Es ist zunächst versucht worden, durch Einwirkung von Schwefel auf *Benz-p-anisidid* nach dem Verfahren von A. W. v. Hofmann zum *Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol* zu gelangen. Näheres über die ohne Erfolg gebliebenen Versuche findet man in der Dissert. Buchler.

b) *Benzal-p-anisidin und Schwefel.* Die Verschmelzung von *Benzal-p-anisidin* und Schwefel nach der Methode von Ziegler[2]) führte nicht zu dem gesuchten Thiazol. Die ausgeführten Versuche sind ebenfalls in der Dissert. Buchler geschildert.

---

[1]) B. **21**, 2627 (1888). [2]) B. **23**, 2476 (1890).

Digitized by Google

c) *Benzal-p-anisidin und Schwefelwasserstoff.* Es ist weiter versucht worden, durch Behandeln von *Benzal-p-anisidin* mit Schwefelwasserstoff ein Anilidomercaptan darzustellen und dieses durch Oxydation in das *Methoxy-6-phenyl-2-benzothiazol* überzuführen.[1]) Unter den angewandten Reaktionsbedingungen verläuft aber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht im gewünschten Sinne. Es tritt Spaltung ein, und es bildet sich *polymerer Thiobenzaldehyd.*

5 g *Benzal-p-anisidin* werden in 100 ccm 96-proc. Alkohol gelöst; in die klare Flüssigkeit leitet man einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas ein, worauf binnen kurzem die Ausscheidung eines weißen flockig sich absetzenden Niederschlages eintritt. Nach $^1/_2$ stündiger Gaszufuhr ist die Reaktion beendet. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag (2,5 g) erwies sich als frei von Stickstoff. Das Reaktionsprodukt erweicht bei 83° und schmilzt etwas höher. Es zeigt alle Eigenschaften des von Baumann und Fromm[2]) eingehend untersuchten „polymeren" *Thiobenzaldehyds.*

Aus der alkoholischen Mutterlauge, der ein sehr unangenehmer, mercaptanartiger Geruch anhaftet, werden beim Eindampfen auf dem Wasserbad lange, braune Prismen abgeschieden, welche durch ihren Schmelzpunkt (51°) und den der Benzoylverbindung (158°) eindeutig als Anisidin erkannt wurden.

In Benzollösung verläuft die Reaktion in gleicher Weise; der Thioaldehyd wird hier mit Alkohol ausgefällt. Erwärmen beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas verleiht dem Prozeß keine andere Richtung.

Der Umsatz verläuft fast quantitativ: 5 g *Benzal-p-anisidin* liefern theoretisch 2,8 g *Thiobenzaldehyd* und 2,9 g *Anisidin*; praktisch 2,5 bzw. 2,7 g.

Verwendet man bei der Reaktion Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt ist, so verläuft der Prozeß anscheinend anders.

Spaltung von Benzanil durch Schwefelwasserstoff.

Bei gleicher Behandlungsweise unterliegt das *Benzanil,* wie zu erwarten war, der Spaltung in polymeren Thiobenzaldehyd und Anilin. Der Vorgang erfolgt ebenfalls quantitativ. Die Spaltung von Anilen mittels Schwefelwasserstoff ist hiernach eine sehr bequeme Methode zur Darstellung polymerer Thioaldehyde.

---

[1]) B. 44, 124 (1912); 47, 641 (1915).

[2]) Baumann u. Fromm, B. 24, 470 ff. (1897).

Digitized by Google

8. Vergleichende Versuche über die Neigung Schiffscher Basen zur Acridinbildung.

1. Am β-Naphtylamin.

Nach Haase[1]) erhält man das *Dibenzo-1,2,7,8-acridindihydrid-9,10* beim 15 stündigen Erhitzen von 1 Mol *β-Naphtylamin-Chlorhydrat* mit 1 Mol *Benz-β-naphtylamin* in Alkohol. Fries und Sudhoff[2]) haben gezeigt, daß eine derartige Reaktion in der Reihe des *Pseudo-azimido-benzols* schon bei 5 Minuten langem Kochen der Benzalverbindung in Eisessig leicht und quantitativ erfolgt. Unter diesen Bedingungen findet beim Benzal-β-naphtylamin keine Acridinbildung statt, auch dann nicht, wenn man die Reaktionsdauer verlängert. (Genaueres Dissert. Buchler.)

2. Am p-Toluidin.

Erhitzt man äquivalente Teile *Benzal-p-toluidin* und *p-Toluidin-chlorhydrat* auf 100°, so erhält man das *Diamino-2,2-dimethyl-4,4-triphenylmethan.*[3]) Wird das Gemenge auf 200—220° erhitzt, so entsteht das *Phenyl-9-dimethyl-2,7-dihydroacridin* und nebenbei durch Mitwirkung von Luftsauerstoff das *Phenyl-9-dimethyl-2,7-acridin.*[4]) Wir haben geprüft, ob die Acridinbildung auch unter denselben Bedingungen erfolgt, die in der Naphtalinreihe glatt zum Ziele führen.

8,5 g *Benzal-p-toluidin* und 7 g *p-Toluidin-chlorhydrat* werden in 30 ccm Alkohol 15 Stunden lang am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisieren Blättchen aus der Lösung aus; sie bestehen zum großen Teile aus unverändertem Chlorhydrat. Krystalle und alkoholische Mutterlauge werden mit viel verdünnter Natronlauge versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei gehen etwa 6—7 g unverändertes *p-Toluidin* und *Benzaldehyd* über. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in Alkohol gelöst und unter Turbinieren in 2-proc. überschüssige Salzsäure eingegeben. Es scheidet sich ein braunes Öl aus, das sich nach längerem Stehen absetzt. Die salzsaure Flüssigkeit ist gelb gefärbt und gibt beim Behandeln mit Ammoniak eine weiße Fällung; ihre

---

[1]) B. **36**, 591 (1903); vgl. auch Claisen, A. **237**, 273 (1887).
[2]) Diese Mitteilungen S. 151.
[3]) J. pr. (2) **36**, 255 (1887).
[4]) Ullmann, B. **36**, 1020 (1903).

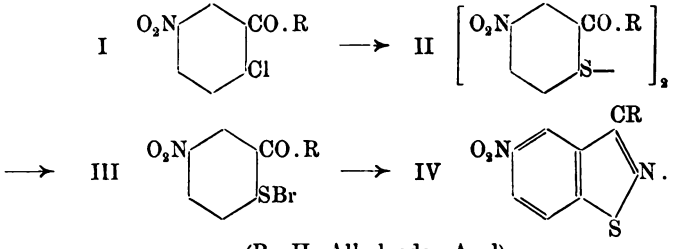
Digitized by Google

alkoholische Lösung zeigt *keine* Fluorescenz. Das Produkt (3,5 g), aus Benzin 2 mal umkrystallisiert, schmilzt bei 186° und gibt eine bei 217° schmelzende Acetylverbindung. Es ist nichts anderes als das bekannte *Dimethyl-5,5'-diamino-2,2'-triphenyl-methan.* Etwa entstandene Dihydroacridinverbindung könnte sich noch in der öligen Fällung befinden; sie läßt sich darin aber auch nicht in Spuren nachweisen. Der Versuch wurde mehrmals mit einigen Abänderungen wiederholt; er führte stets zu dem gleichen Ergebnis. Bedenkt man, wie leicht die Acridinbildung in der Naphtalinreihe erfolgt, so kann man den Unterschied als charakteristisch bezeichnen, zumal unter den Aminen der Benzolreihe das *p-Toluidin* sich noch am besten in den Tricyclus überführen läßt.[1])

V. Untersuchungen in der Reihe des Benzo-4,5-isothiazols;

von *K. Fries, K. Eishold* und *B. Vahlberg.*

Zur Gewinnung der für vergleichende Studien nötigen *β-Amino-* und *β-Oxy*-verbindungen aus der Reihe des *Benzo-4,5-isothiazols* dienten entsprechende Nitroverbindungen, die nach der Methode von Fries und Brothuhn[2]) leicht zugänglich sind:



(R=H, Alkyl oder Aryl)

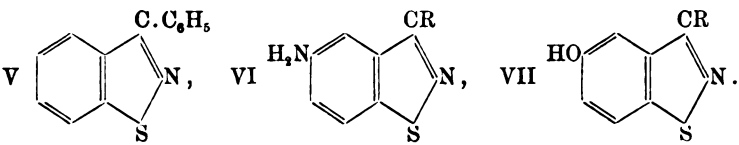
Von den beiden zur Untersuchung verwandten Aminoverbindungen, dem *Amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* (VI, R=H) und dem *Phenyl-3-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* (VI, R=C_6H_5) ist das zweite durch die Bildung eines in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen gelben, merkwürdig beständigen Diazoniumsulfats ausgezeichnet. Es läßt sich aus

[1]) Ullmann, a. a. O.

[2]) B. 56, 1630 (1923). — Einen anderen Weg, der in die Reihe des Benzo-4,5-isothiazols führt, hat R. Stollé gefunden. B. 58, 2095 (1925).

Digitized by Google

Eisessig oder Alkohol umkrystallisieren; nur durch langes Kochen mit diesen Lösungsmitteln unter Zusatz von Kupferpulver geht die zu erwartende Zersetzung vor sich, die im einen Falle zum *Phenyl-3-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol*, (VII, R=C_6H_5) führt, und im anderen zum *Phenyl-3-(benzo-4',5'-isothiazol)* (V).



Mit Phenyldiazoniumsalzen unter Bedingungen gekuppelt, die beim *β-Naphtylamin* und den *β-Amino-(benzo-triazolen)* zur Bildung von Aminoazofarbstoffen Veranlassung geben, liefern die *β-Aminoderivate* des *Benzo-isothiazols* (VI) Diazoaminoverbindungen. Nach dem in der Einleitung und der vorigen Mitteilung über diese Kupplung Gesagten ist es nicht verwunderlich, daß sie in stark saurer Lösung und mit *p-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid* zu einem Aminoazofarbstoff führt.

Versuche, die aus den Aminen (VI) zu gewinnenden Benzalverbindungen durch Erhitzen mit den salzsauren Salzen der Amine in Acridinverbindungen überzuführen, waren ohne jeden Erfolg.

Das Verhalten des *β-Amino-(benzo-isothiazols)* erinnert also in keinem Falle an das des *β-Naphtylamins*. Auch die β-Oxy-derivate (VII, R=H und C_6H_5) zeigen im großen und ganzen das Verhalten von Phenolen der Benzolreihe. Beide Orthostellungen werden durch Halogene leicht substituiert; die Bildung von Ketochloriden oder Ketobromiden läßt sich auch nicht andeutungsweise feststellen, wenn die für den Eintritt von zwei Halogenatomen nötige Menge der Halogene nicht überschritten wird. Anklänge an das *β-Naphtol* sind aber auch vorhanden. So wird bei der Substitution durch Halogen oder die Nitrogruppe zunächst nur eine der Orthostellungen zum Hydroxyl besetzt. Zweifellos handelt es sich dabei um die α-Stellung, denn

Digitized by Google

aus den bisher vorliegenden Ergebnissen der Untersuchungen des einen von uns auf dem Gebiete der bicyclischen Verbindungen läßt sich mit Sicherheit der Schluß ziehen, daß, wenn ihre β-Oxyderivate nur einheitliche Monosubstitutionsprodukte bilden, und die verschiedenen Substituenten die gleiche Stelle besetzen, es immer nur die α-Stellung ist, die in dieser Weise bevorzugt wird.

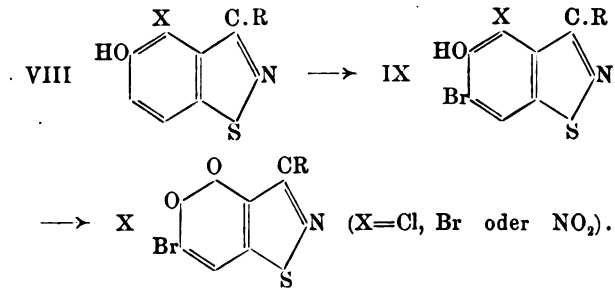
Die Tatsache, daß Chlor, Brom und die Nitrogruppe bei der Substitution den gleichen Platz einnehmen, geht aus folgenden Überlegungen hervor: das aus *Oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* durch Bromierung entstehende Monobromderivat wird durch Salpetersäure in ein *Nitro-oxy-5-(benzoisothiazol)* verwandelt, das man auch unmittelbar aus der bromfreien Verbindung erhalten kann.[1]) Brom und die Nitrogruppe besetzen also die gleiche Stelle. Nun gibt aber das bei der Weiterbromierung entstehende *Dibrom-4,6-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* mit Salpetersäure je nach den Bedingungen ein *Bromnitro-oxy-5-(benzo-isothiazol)* oder ein *Brom-(benzo-isothiazol)-chinon.* Die Nitrogruppe wird wieder denselben Platz einnehmen, wie vorher. Dort muß aber auch der im Chinon hinzugetretene Sauerstoff stehen. Denn über den Verlauf der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Dibromverbindung sich abspielenden Reaktion sind wir von analogen Fällen her unterrichtet[2]): sie führt über ein Nitrobrom-keton —CO.CBr(NO_2)—, das je nach den Bedingungen Nitrosylbromid oder unterbromige Säure abspaltet. Da man nun aus der durch Bromierung von *Monochlor-oxy-5-(benzo-isothiazol)* entstehenden Chlor-bromverbindung mit Salpetersäure das gleiche Brom-(benzoisothiazol)-chinon erhält wie aus der Dibromverbindung, so ist bewiesen, daß Chlor, Brom, die Nitrogruppe und das bei der Chinonbildung hinzutretende Sauerstoffatom die gleiche

[1]) Nach den in der Einleitung angestellten Betrachtungen über den mutmaßlichen Verlauf solcher Reaktionen muß man annehmen, daß die Geschwindigkeit, mit der Salpetersäure an —CH:C(OH)— und an —CBr:C(OH)— herantritt, im Gegensatz zu der bei der Anlagerung von Brom, der Größenordnung nach nicht stark verschieden ist.

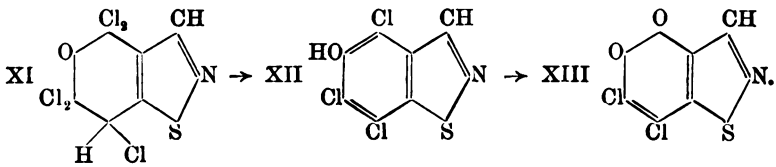
[2]) z. B. A. 389, 315 u. 319 (1912).

Digitized by Google

Stelle besetzen. Nach dem oben Gesagten ist das zweifellos die α-Stellung, und die bei den vorhergehenden Betrachtungen genannten Verbindungen sind durch folgende Formelbilder (R=H) wiederzugeben:



Durch Einwirkung von Chlor oder Brom bei gewöhnlicher Temperatur und in Lösung auf das *Oxy-benzo-isothiazol* werden durch Substitution nicht mehr als zwei Halogenatome aufgenommen. Ein Trichlorderivat (XII) läßt sich aber aus dem durch Chlorierung des salzsauren *Amino-5-(benzo-4′5′-isothiazols)* (VI) leicht erhältlichen Ketochlorid von der Formel XI durch Reduktion gewinnen. Salpetersäure oxydiert es zu einem Dichlor-o-chinon des *Benzo-isothiazols* (XIII). Diese Vorgänge gleichen formal den im gleichen Falle sich in der Naphtalinreihe vollziehenden.[1])

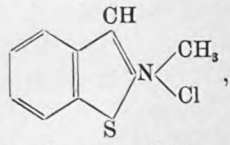


Eine interessante Klasse von Abkömmlingen des *Benzo-isothiazols* entsteht bei der Einwirkung von primären Aminen auf Arylschwefelhalogenide mit einer Oxogruppe in der Orthostellung zum Schwefel. Ihr einfachster, der Formel XIV entsprechender Vertreter ist noch nicht bekannt, wohl aber wurde eine größere Zahl Verbindungen dieses Typus, die sich von der Formel XV ableiten, durch Wechselwirkung von aromatischen oder aliphatischen primären Aminen mit

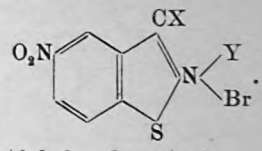
[1]) Vgl. hierzu A. **389**, 307 (1912).

Digitized by Google

Aldehydo-2- oder *Benzoyl-2-nitro-4-phenylschwefelbromid* (III, R=H oder C_6H_5) dargestellt und eingehend studiert.[1])

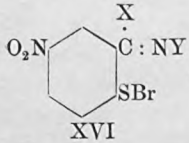
XIV 

X = H oder C_6H_5

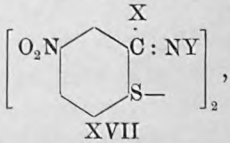
XV 

Y = Alphyl oder Aryl

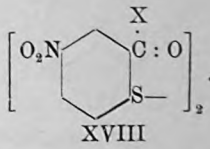
Die für diese Reaktionsprodukte auf Grund ihrer Bildungsweise von vornherein in Betracht zu ziehende Formel XVI steht mit ihrem Verhalten gar nicht in Einklang, was Fries und Brothuhn festgestellt haben. Es war noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich aus einer Verbindung von der Formel XVI unter der bromabspaltenden Wirkung von Anilin das bromwasserstoffsaure Salz eines Anils XVII gebildet hatte. Hierfür schien die Tatsache zu sprechen, daß man aus den fraglichen Stoffen mit Alkalien Verbindungen vom Typus XVII erhalten kann. Diese bilden aber gar keine Salze; sie werden durch Chlor- oder Bromwasserstoffsäure glatt in Amine und die zugrunde liegende Carbonylverbindung (XVIII) gespalten, während die Reaktionsprodukte, deren Konstitution zur Erörterung steht, gegen Säuren ganz beständig sind. In Einklang mit ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten steht dagegen das Formelbild XV.



XVI



XVII



XVIII

Trotzdem in ihnen von den 5 Valenzen, die der Stickstoff betätigt, zwei an Reste gebunden sind, die als Anion auftreten können, haben sie den Charakter von Ammoniumverbindungen; es sind wasserlösliche Salze, deren hydrolytische Spaltung am kleinsten ist, wenn Y in Formel XV=CH_3

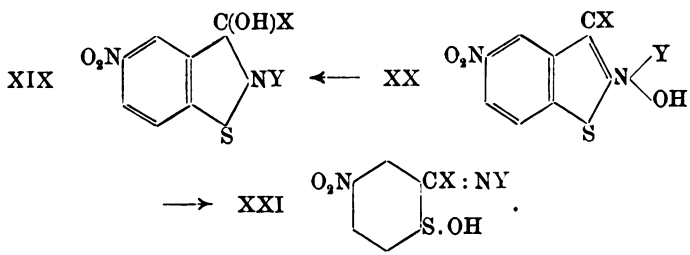
[1]) Die ersten Versuche hierüber stammen von Fries und Brothuhn, B. 56, 1630 (1923).

Digitized by Google

wird. Wir bezeichnen sie, einem Vorschlage von Fries und Brothuhn folgend, als *Benzo-4,5-isothiazoliumsalze.*

Ist in den von der Formel XV abgeleiteten Verbindungen $Y=CH_3$, so tritt thermische Dissoziation in Methylbromid und das zugrunde liegende Benzo-isothiazolderivat (IV) ein. Die umgekehrte Reaktion, die Bildung der Isothiazoliumsalze durch Anlagerung von Methylbromid oder Methyljodid an die Isothiazolverbindung IV, ist bisher nicht geglückt.

Viele Versuche haben wir unternommen, um die den Isothiazoliumsalzen entsprechenden freien Basen zu erhalten. Nur in einem Fall, bei dem *Methyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazoliumbromid)* (XV, $X=C_6H_5$, $Y=CH_3$), gelang es uns, durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung ein Reaktionsprodukt zu erhalten, das seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach die freie Base (XX) sein könnte. Es kommt ihm die empirische Formel $C_{14}H_{12}O_3N_2S$ zu, und es ist in starken Säuren löslich; mit Bromwasserstoffsäure wird es quantitativ in das Bromid XV zurückverwandelt.[1]) Trotzdem glauben wir nicht, daß in ihm die freie Base (XX, $X=C_6H_5$, $Y=CH_3$) vorliegt, denn es ist rot gefärbt und löst sich in starken Alkalien mit blutroter Farbe auf.

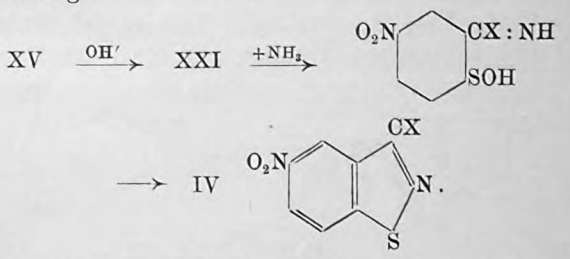


[1]) Eine analoge Verbindung entsteht zweifellos unter den gleichen Bedingungen auch aus dem *Methyl-2-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazoliumbromid)* (XV, X=H, $Y=CH_3$). Das frisch bereitete, halogenfreie, rotgelbe Reaktionsprodukt löst sich in starken Säuren restlos auf und mit Bromwasserstoffsäure erhält man das ursprüngliche Bromid (XV) wieder. Die Verbindung ließ sich aber nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten; sie ist überaus unbeständig; nach kurzer Zeit hat sie ihre Säurelöslichkeit eingebüßt und erweist sich auch äußerlich als weitgehend verändert.

Digitized by Google

Es muß bereits eine Umwandlung eingetreten sein, und diese wird, wie in analogen Fällen, so verlaufen, daß der Stickstoff dreiwertig wird. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten, die aus dem vorhergehenden Schema (Formel XIX, XX u. XXI) zu ersehen sind,

Die Löslichkeit der fraglichen Verbindung in starken Alkalien und die auffällig intensive Farbe dieser Lösung läßt nach unserer Meinung kaum einen Zweifel, daß die Sulfensäure XXI vorliegt. In dieser Auffassung werden wir dadurch bestärkt, daß fast alle Umwandlungen, welche die Isothiazoliumsalze unter dem Einfluß von Alkalien erleiden, sich leicht deuten lassen, wenn man in den auch in anderen Fällen zuerst entstehenden tiefroten Lösungen die Gegenwart von Sulfensäuren der Formel XXI annimmt. Die Tatsache z. B., daß Ammoniak die meisten der bisher untersuchten Isothiazoliumsalze der Formel XV, unter Zwischenbildung tiefrot gefärbter Salze, in die der Formel IV entsprechenden Thiazolverbindungen verwandelt, findet eine Erklärung durch die im folgenden Schema wiedergegebene Reaktionsfolge:



Wir betonen hierbei, daß die oben genannte Verbindung $C_{14}H_{12}O_3N_2$, in der wir die reine Sulfensäure XXI (X=C_6H_5, Y=CH_3) vermuten, mit Ammoniak unter Abspaltung von Methylamin vollständig in das *Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4′,5′-isothiazol)* (IV, X=C_6H_5) verwandelt wird.

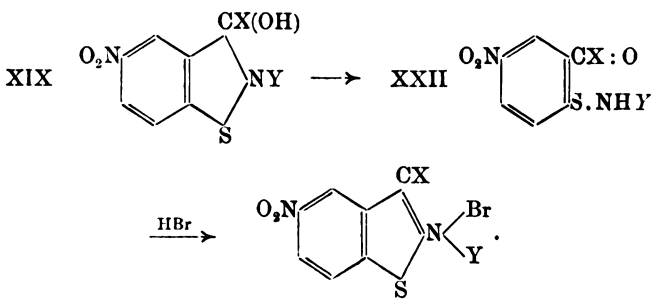
Auch die weitere Tatsache, daß aus Isothiazoliumsalzen der Formel XV, in denen X=H ist, mit wäßrigen Alkalien Aldimine des *Di-(aldehydo-2-nitro-4-phenyl)-disulfides* (XVII, X=H) entstehen, wird mit der Annahme der Zwischenbildung von Sulfensäuren der Formel XXI (X=H) ver-

Digitized by Google

ständlich. Nach den Untersuchungen des einen von uns über Sulfensäuren[1]) erleiden diese in alkalischer Lösung leicht Disproportionierung, die verwickelt verläuft, letzten Endes aber zu Disulfiden und Sulfonsäuren führt:

$$5R.SOH = R.SO_3H + 2R_2S_2 + 2H_2O.$$

Während nun das *Methyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazoliumbromid)* (XV, X=C_6H_5) in seinem Verhalten gegen Ammoniak und Natronlauge sich an die oben behandelten Beispiele anschließt, geben merkwürdigerweise die Isothiazoliumsalze von der Formel XV, in denen X und Y Aryle sind, unter den gleichen Bedingungen ganz andere Reaktionen. Es bilden sich *Phenyl-schwefelarylide* von der Formel XXII (X = Aryl). Sucht man hierfür eine ungezwungene Deutung, so kommt man nicht um die — von vornherein auch sehr wahrscheinliche — Annahme herum, daß Basen von der Formel XX sich nicht nur in Sulfensäuren (XXI), sondern auch in Pseudobasen (XIX) umwandeln können, deren Übergang in Phenylschwefelarylide (XXII) eine Reaktion darstellt, die viele Analogien hat:



Die Dinge liegen also entweder so, daß die Natur von X und Y in den Ammoniumbasen von der Formel XIX, die Art der Umwandlung, sei es in der Richtung nach XX oder XXI beeinflußt, oder so, daß sich zwischen XIX, XX und XXI ein bewegliches Gleichgewicht einstellt, und X und Y sind bestimmend für die Geschwindigkeit, mit der sich die

[1]) B. 45, 2965 (1912); B. 52, 2182 (1919). — Vgl. auch Zincke, A. 391, 58 (1912); 400, 3 (1913).

Digitized by Google

weiteren Reaktionen an den am Gleichgewicht teilnehmenden Komponenten abwickeln und damit für die Verschiebung des Gleichgewichtes. Wir neigen der zweiten Auffassung zu.

Die Phenylschwefelarylide von der Formel XXII lassen sich mit Bromwasserstoff in die Isothiazoliumsalze XV zurückverwandeln. Unter anderen Bedingungen wirkt dasselbe Reagens so ein, daß Spaltung in Arylamin und *Benzoyl-2-nitro-4-phenylschwefelbromid* (III, R=C_6H_5) eintritt. Die Konstitution der als Phenylschwefelarylide bezeichneten Spaltprodukte wurde an dieser Reaktion erkannt.

Erwähnt sei, daß sich auch die Aldimine des *Di-(aldehydo-2-nitro-4-phenyl)-disulfids* (XVII), die wir als Produkte der Einwirkung von Alkali auf Isothiazoliumsalze (XV, X=H) kennen lernten, durch Chlorierung in die salzsauren Salze der Ausgangsverbindungen zurückführen lassen. Zweifellos entstehen hierbei zwischendurch Arylschwefelchloride:

Während der Heteroring in den *Benzo-isothiazoliumsalzen* (XV) unter dem Einflusse von Alkalien leicht Aufspaltung erleidet, ist er in den Benzo-isothiazolverbindungen (IV) ganz alkalibeständig. Gegen Säuren sind die Ringsysteme in beiden Fällen widerstandsfähig.

Beschreibung der Versuche.

A. Reihe des Benzo-(4′,5′-isothiazols).

1. Isothiazoliumverbindungen.

Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromid (III, R=H).

Die Verbindung ist von Fries und Brothuhn[1]) beschrieben worden. Wir bringen im folgenden eine wesentlich verbesserte Darstellungsvorschrift:

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

36 g ($^1/_{10}$ Mol) *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfid* werden mit 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff und 330 ccm trocknem Brom in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler 2 Stunden unter Rückfluß zu schwachem Sieden erhitzt. Nach dem vollständigem Erkalten gießt man die Mutterlauge von dem auskrystallisierten *Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromid* ab. Sie ist nach Ersatz des verlorenen Broms beliebig oft zum Bromieren des Disulfids verwendbar. Den Krystallbrei befreit man an der Saugpumpe vom anhaftenden Brom und trocknet ihn auf einem Tonteller. Das Reaktionsprodukt ist rein; Schmelzp. 171°. Sollte ihm Disulfid beigemengt sein, so krystallisiert man aus Benzol um, in dem das Disulfid kaum löslich ist. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

p-Tolyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2

(XV, $Y=C_6H_4.CH_{3(p)}$, $X=H$).

Man löst 0,75 g ($^1/_{25}$ Mol) Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromid unter Erwärmen in 20 ccm Benzol. Zu dieser Lösung fügt man tropfenweise unter tüchtigem Rühren eine Lösung von 0,44 g ($^1/_{25}$ Mol) p-Toluidin in 20 ccm Benzol. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als weißer, mikrokrystalliner Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mehrmals mit Benzol und dann mit Wasser gewaschen und aus Bromwasserstoffsäure oder Bromwasserstoff–Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so perlmutterglänzende, derbe Prismen, die an der Luft bald verwittern. Beim Erhitzen beginnt die Verbindung sich bei etwa 200° gelb zu färben, wird dann immer dunkler und schmilzt schließlich bei etwa 240° unter Verkohlung. Sie löst sich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich.

0,0440 g Subst.: 0,0290 g $BaSO_4$. — 0,0924 g Subst.: 0,0497 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2N_2SBr$ (352,17)	Ber.	S 9,14	Br 22,69
	Gef.	„ 9,05	„ 22,89.

Beim Kochen mit konz. Salzsäure löst sich das Bromid und geht in das *Tolyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumchlorid-2* über. Dasselbe krystallisiert aus der salzsauren Lösung in derben Prismen aus, die ihren Perlmutterglanz an der Luft ebenfalls bald verlieren. Die Verbindung schmilzt bei 240° unter Verkohlung und hat die gleichen Eigenschaften wie das Bromid.

Digitized by Google

0,1166 g Subst.: 0,0568 g AgCl. — 0,1100 g Subst.: 0,0840 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}O_2N_2SCl$ (306,70) Ber. S 10,49 Cl 11,61
Gef. „ 10,49 „ 12,05.

Platindoppelsalz. Goldgelbe Nadeln, die bei 265° unter Verkohlung schmelzen.

0,0982 g Subst.: 0,0204 g Pt.

$(C_{14}H_{11}O_2N_2S)_2PtCl_6$ (950,44) Ber. Pt 20,54 Gef. Pt 20,77.

Methyl-2-nitro-5-benzo-4′,5′-isothiazoliumbromid-2
(XV, Y=CH_3, X=H).

Zu einer Lösung des *Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromids* in Benzol fügt man unter tüchtigem Rühren die theoretisch nötige Menge einer 33-proc. wäßrigen Lösung von Methylamin. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als weißer Niederschlag aus. Man fährt solange mit dem Zusatz von Methylamin fort, bis keine Fällung mehr entsteht. Einen Überschuß muß man vermeiden. Dann saugt man das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Benzol und krystallisiert aus Wasser um. Die Verbindung scheidet sich in farblosen Nädelchen aus. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit stark verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen und kurze Zeit auf dem Wasserbade getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Sie löst sich in den organischen Lösungsmitteln kaum, in Wasser leicht. Erst bei längerem Kochen tritt ganz schwache Hydrolyse ein. Mit Salzsäure und Platinchlorid erhält man ein schön krystallisierendes Doppelsalz.

0,1459 g Subst.: 0,1000 g AgBr. — 0,1429 g Subst.: 12,6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_8H_7O_2N_2SBr$ (275,10) Ber. Br 29,05 N 10,19
Gef. „ 29,27 „ 10,28.

2. Spaltung der Aryl- und Alphyl-isothiazoliumhalogenide mit Alkalien.

I. Einwirkung von Ammoniak. Bildung von Nitro-5-benzo-4′,5′-isothiazol (IV, R=H).

1. 70 g ($^1/_2$ Mol) *Phenyl-2-nitro-5-benzo-4′,5′-isothiazoliumbromid-2*[1]) wird mit 25 ccm Alkohol angerieben und mit

[1]) Fries u. Brothuhn, a. a. O.

Digitized by Google

8 ccm konz. Ammoniak versetzt. Die momentan auftretende blutrote Färbung geht in wenigen Sekunden über braun nach orange über. Noch ungelöstes, gelbes Produkt geht beim Rühren vollständig in Lösung. Kaum ist dieser Vorgang beendet, so beginnt auch schon die Ausscheidung gelblicher, derber Krystalle, die sich als das schon von Fries und Brothuhn[1]) beschriebene *Nitro-5-benzo-4',5'-isothiazol* erweisen. Der Rest dieser Verbindung kann durch Fällen der Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure gewonnen werden. Ausbeute 0,65 g, Schmelzp. 151°.

Die oben beschriebene *Tolyl-* und *Methyl-isothiazoliumhalogenide* erleiden mit Ammoniak unter ähnlichen Bedingungen die gleiche Umwandlung.

II. Einwirkung von Natronlauge.

1. Sie führt bei den *Aryl-isothiazoliumsalzen* zur Bildung von Aldiminen des *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfids.*

a) *Di-p-tolylimin* (XVII, X = H, Y = $C_6H_4.CH_3$[p]). 1,7 g ($^1/_{200}$ Mol) *Tolyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2* wird mit wenig Wasser angerieben und mit 20 ccm 2 n-Natronlauge versetzt. Die Tolylverbindung geht dabei mit tiefroter Farbe in Lösung. Man rührt einige Minuten und fügt, wenn alles gelöst ist, etwa 200 ccm Wasser hinzu. Dann rührt man noch einmal tüchtig um und überläßt die rote Lösung sich selbst. Dieselbe beginnt bald zu verblassen und gleichzeitig beobachtet man die Abscheidung eines gelben, flockigen Niederschlages. Nach einigen Stunden saugt man ab, wäscht mit Wasser, trocknet auf Ton und krystallisiert aus Benzol um. Citronengelbe Nadeln, Schmelzp. 202°. Ausbeute 1 g. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Xylol, dagegen nur mäßig in Benzol. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Benzin unlöslich.

Versetzt man die rote alkalische Lösung mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid, so tritt die Abscheidung des Reaktionsproduktes unter Entfärbung der Lösung sofort ein.

---

[1]) Fries u. Brothuhn, a. a. O.

Digitized by Google

0,1041 g Subst.: 0,2488 g CO_2, 0,0412 g H_2O. — 0,1264 g Subst.: 0,1080 g $BaSO_4$. — 0,1426 g Subst.: 12,9 ccm N_2 (18,5°, 765,6 mm).

$C_{28}H_{22}N_4S_2O_4$ (542,48) Ber. C 61,96 H 4,09 N 10,33 S 11,82
Gef. „ 62,24 „ 4,23 „ 10,69 „ 11,73.

Daß wirklich das *Di-(p-tolylimin)-derivat des Dialdehydodisulfids* vorliegt, wurde durch seine Bildung aus den Komponenten bewiesen: *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfid* wird zusammen mit der doppelten Gewichtsmenge p-Toluidin, in wenig Benzol gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Citronengelbe Nadeln, Schmelzpunkt 202°.

b) *Di-(phenyl-imin)* (XVII, X = H, Y = C_6H_5). Aus *Phenyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2* und Natronlauge. Das Reaktionsprodukt ist in Xylol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Benzin dagegen schwer löslich. Man krystallisiert am besten aus Benzol–Benzin um. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 183°.

0,1731 g Subst.: 0,1597 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_4N_4S_2$ (514,43) Ber. S 12,46 Gef. S 12,63.

2. Die *Methyl-isothiazoliumsalze* reagieren mit starken Laugen unter Bildung tief rot gefärbter Lösungen, aus denen wir bisher kein charakteristisches Reaktionsprodukt herausholen konnten. Macht man solch eine Lösung ammoniakalisch, so bildet sich eine Isothiazolverbindung.

Methyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2 wird in der vorher beschriebenen Weise mit Natronlauge behandelt, wodurch es mit blutroter Farbe in Lösung geht. Versetzt man nun diese Lösung mit einem Überschuß von Ammoniumchlorid, so entsteht nicht, wie bei den Arylderivaten, eine Verbindung, die sich vom *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfid* ableitet, sondern man erhält das *Nitro-5-benzo-4',5'-isothiazol*, das sich als gelblich-weißer Niederschlag ausscheidet. Schmelzp. 151°.

III. Einwirkung von Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

1. Die Arylderivate erleiden die gleiche Umwandlung wie mit Natronlauge. *Phenyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazolium-*

Digitized by Google

bromid-2 wird in einer Reibschale mit wenig $^n/_1$-Natriumacetatlösung zu einem gleichförmigen Brei angerieben. Allmählich fügt man dann einen Überschuß von Natriumacetat hinzu und verrührt damit so lange, bis eine Probe des Reaktionsproduktes sich in Benzol löst. Der dunkelgelbe Brei wird hierauf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Benzol–Benzin erhält man gelbe Nadeln, die bei 185° unzersetzt schmelzen. Es ist also auch hier das *Di-phenylimin* des *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfids* (XVII, X = H, Y = C_6H_5) entstanden. Ausbeute 0,8 g.

Die Tolylverbindung verhält sich genau so. Ersetzt man das Natriumacetat durch Soda, so wird an den Ergebnissen nichts geändert.

2. Aus der *Methylverbindung* entsteht bei kurzer Einwirkungsdauer ein halogenfreies Reaktionsprodukt, das mit Säuren *Methyl-isothiazoliumsalz* zurückbildet. Bei längerer Einwirkung verläuft die Reaktion wie bei den Arylverbindungen.

a) Man reibt 1,4 g ($^1/_{200}$ Mol) *Methyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2* mit wenig Wasser an, fügt 20 ccm $^n/_1$-Natriumcarbonatlösung hinzu und verrührt das Ganze einige Minuten. Das gelbbraune Reaktionsprodukt saugt man ab und trocknet es auf Ton. Es ist halogenfrei, zeichnet sich durch große Unbeständigkeit aus und konnte auf keine Weise in den krystallisierten Zustand übergeführt werden. Wird das frisch bereitete Reaktionsprodukt sofort nach dem Absaugen mit Wasser angerieben, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, zuerst vorsichtig erwärmt und dann aufgekocht, so geht fast alles in Lösung. Aus dem Filtrat krystallisiert das zurückgebildete *Methyl-isothiazoliumbromid* in prächtigen Nadeln. Nach dem Trocknen des Reaktionsproduktes auf Ton hat es die Löslichkeit in Säuren fast ganz verloren. In Natronlauge geht es — wie die Methylverbindung selbst — mit blutroter Farbe in Lösung.

b) Man verfährt wie vorher, läßt aber 12 Stunden mit der Sodalösung stehen. Dabei geht die Farbe des Nieder-

Digitized by Google

schlages allmählich in braungelb über, und die Lösung entfärbt sich. Das abgesaugte und mit Wasser gut ausgewaschene Reaktionsprodukt wird auf Ton getrocknet und mit 4 ccm Aceton von 40° C angerieben. Dadurch geht ein Teil des Reaktionsproduktes mit braunroter Farbe in Lösung, während die Hauptmenge farblos und krystallin zurückbleibt. Sie wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Derbe, schwachgelbe Prismen, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen. In ihnen liegt das *Di-(methylimin)* des *Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfids* (XVII, X = H, Y = CH_3) vor.

0,1088 g, 0,0931 g Subst.: 0,1327 g, 0,1133 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_4N_4S_2$ (390,14) Ber. S 16,45 Gef. S 16,75, 16,71.

Aus der Benzolmutterlauge scheiden sich nach einigen Tagen große, monokline Krystalle aus, die an der Luft verwittern. Sie enthalten Krystallbenzol, das sie auf dem Wasserbad rasch abgeben. In dem nun bei 165° schmelzenden Rückstand liegt die oben genannte Verbindung vor.

Umwandlung des Di-tolylimins des Dialdehydo-2,2'-dinitro-4,4'-diphenyldisulfids (XVII, X = H, Y = $C_6H_4.CH_3$[p]) *in Tolyl-2-nitro-5-benzo-4',5'-isothiazoliumchlorid-2* (analog XV, X = H, Y = $C_6H_4.CH_3$[p]).

1,7 g Di-tolylimin werden in 40 ccm Chloroform unter Erwärmung gelöst. In diese Lösung leitet man einen lebhaften Chlorstrom ein. Schon nach wenigen Sekunden beginnt sich das Reaktionsprodukt als weißer krystalliner Niederschlag auszuscheiden.

Nach etwa 10 Minuten unterbricht man und saugt den weißen Niederschlag ab. Ausbeute 0,7 g. Das ausgeschiedene Chlorierungsprodukt zeigt dieselben Eigenschaften wie das *Tolyl-2-nitro-5-benzo-4',5-isothiazoliumchlorid.* Es gibt mit gasförmigem Ammoniak eine Orangefärbung, mit Natronlauge erhält man eine blutrote Lösung. Es läßt sich aus Salzsäure umkrystallisieren und schmilzt bei 240° unter Verkohlung. Aus der Chlorierungsmutterlauge ließ sich kein charakteristisches Reaktionsprodukt isolieren.

Digitized by Google

Genau so läßt sich das *Di-phenylimin* des Dialdehyds durch *Chlorieren* in das *Phenyl-2-nitro-5-benzo-4,4'-isothiazoliumchlorid-2* überführen, aus dem es durch Spaltung mit Natronlauge erhalten wurde.

3. Amino-5- und Oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol) und Umwandlungsprodukte.

Nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazol) (IV, R = H).

Die Verbindung ist schon von Fries und Brothuhn[1]) erhalten worden. Die dort angegebene Darstellungsmethode ist wesentlich verbessert worden:

60 g rohes *Aldehydo-2-nitro-4-phenylschwefelbromid* (III, R = H) werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in etwa 500 ccm trockenem Benzol gelöst und in einem 1 Liter fassenden Erlenmeyerkolben vom Ungelösten abgegossen. Zu dieser Lösung fügt man nach und nach etwa 80 ccm 20-proc. Ammoniak. Sollte die Reaktion zu heftig werden, so taucht man das Reaktionsgefäß vorübergehend in eine bereitgehaltene Schale mit kaltem Wasser. Ist jedoch der Reaktionsverlauf weniger stürmisch oder gar träge, so erwärmt man den Kolben vorsichtig kurze Zeit. Die das Isothiazol enthaltende Benzollösung filtriert man durch ein großes Faltenfilter und destilliert den größten Teil des Benzols zwecks Wiedergewinnung ab. Bei beginnender Krystallisation unterbricht man die Destillation, gießt den Kolbeninhalt in ein Becherglas und läßt auskrystallisieren. Die in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Substanz schmilzt bei 151° ohne Zersetzung.

Amino-5-(benzo-4'5'-isothiazol) (VI, R = H).

In einen vorher angewärmten 3 Literstutzen gießt man $^3/_4$ Liter siedendes Wasser und dazu eine ebenfalls siedende Lösung von 18 g ($^1/_{10}$ Mol) *Nitro-5-benzo-4',5-isothiazol* in 400 ccm Alkohol und setzt das Rührwerk in Gang. Nach Zusatz von 100 ccm 20-proc. Ammoniak fügt man abwechselnd von einer Lösung von Ferrosulfat (220 g krystallisiertes Ferrosulfat in 700 ccm Wasser enthaltend) und von einer 20-proc. Ammoniaklösung (150 ccm) in Abständen und jedes für sich in dem Maße zu, wie die Reduktion fort-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

schreitet. Nachdem alles eingetragen ist, rührt man noch $^1/_4$ Stunde, erhitzt zum Sieden und filtriert. Nach 12 stündigem Stehen ist alles *Amino-5-benzo-4',5-isothiazol* auskrystallisiert. Man saugt ab und löst unter Erwärmen in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure. Die kirschrote Lösung kocht man mit Tierkohle auf, filtriert durch ein Faltenfilter und fällt im fast farblosen Filtrat das Amin durch Zusatz von 20 ccm konz. Ammoniak. Ausbeute 9 g. Durch Auskochen des Eisenoxydschlammes erhält man noch eine weitere Menge. Das auf diese Weise gewonnene *Amino-5-benzo-4',5-isothiazol* ist für die weitere Verarbeitung rein genug.

In Alkohol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert sie in farblosen Nädelchen. In Benzin und in Chloroform ist sie wenig löslich. Aus heißem Wasser krystallisiert sie in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp. 130°.

0,1603 g Subst.: 0,2512 g $BaSO_4$. — 0,085 g Subst.: 13,8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_7H_6N_2S$ (150,16)	Ber.	S 21,35	N 18,66
	Gef.	„ 21,52	„ 18,84.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das *Amino-5-benzo-4',5-isothiazol* unter Bildung der entsprechenden Salze, von denen das Chlorhydrat ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, die eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen und bei etwa 225° unter starker Zersetzung schmelzen.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus verdünntem Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 172° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1841 g Subst.: 0,2268 g $BaSO_4$.

$C_9H_8ON_2S$ (192,19)	Ber.	S 16,69	Gef. S 16,92.

Oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol) (VII, R = H).

Das Verkochen der Diazolösung muß in starker Schwefelsäure erfolgen, da sonst Kuppelung der entsprechenden Oxyverbindung mit noch vorhandenem Diazoniumsalz einzutreten scheint.

Man löst 15 g ($^1/_{10}$ Mol) *Amino-5-benzo-4',5-isothiazol* in einem auf Zimmertemperatur abgekühlten Gemisch von 80 ccm Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure. Dann fügt

Digitized by Google

man 120 g fein zerstoßenes Eis hinzu und läßt eine aus 7,2 g ($^1/_{10}$ Mol) Natriumnitrit und 20 ccm Wasser bereitete Natriumnitritlösung unter tüchtigem Rühren in vollem Strahl zufließen. (Ausflußöffnung des Tropftrichters unter der Flüssigkeitsoberfläche.) Nach etwa $1^1/_2$—1 stündigem Stehen der Diazolösung erhöht man die Säurekonzentration derselben durch allmähliches Hinzufügen einer auf 5° abgekühlten Lösung von 250 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser. Ist alles eingetragen, so versetzt man mit Tonscherben und Tonmehl und erhitzt auf einem Asbestdrahtnetz mit etwa 3—4 cm hoher leuchtender Flamme. Nach etwa 2 Stunden ist die Temperatur der Diazolösung auf etwa 100° gestiegen und die Stickstoffentwicklung in vollem Gang. Nach 3 bis 4 Stunden ist der größte Teil des Stickstoffes entwichen und die Gasentwicklung läßt nach. Man unterbricht dann und gießt den Kolbeninhalt auf Eis. Die Temperatur muß möglichst tief gehalten werden, da sonst erhebliche Mengen der entstandenen Oxyverbindung in Lösung bleiben. Die Gesamtflüssigkeitsmenge — einschließlich Eis — muß etwa gleich dem zehnfachen des Volumens der angewandten konz. Schwefelsäure sein, also hier 3—$3^1/_2$ Liter. Man läßt einige Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt 11 g.

In Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer. Krystallisiert aus Alkohol, Benzol oder Wasser in büschelförmig angeordneten, farblosen Nadeln, Schmelzp. 156°.

0,1174 g Subst.: 0,2385 g CO_2, 0,0355 g H_2O. — 0,1812 g Subst.: 0,2844 g $BaSO_4$. — 0,2283 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 756 mm.)

C_7H_5ONS (151,16)	Ber.	C 55,59	H 3,33	N 9,75	S 21,21
	Gef.	„ 55,44	„ 3,38	„ 9,94	„ 21,40.

Versetzt man eine heiße Lösung der Oxyverbindung mit einer Lösung von Halogenwasserstoff in Eisessig, so krystallisiert beim Erkalten das halogenwasserstoffsaure Salz aus. Dasselbe ist nur in wasserfreien Lösungsmitteln zu erhalten und wird auch von Alkohol beim Erwärmen sofort hydrolysiert. Das bromwasserstoffsaure Salz z. B. krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Benzoylverbindung. Krystallisiert aus Alkohol in derben Blättchen. Schmelzp. 125°.

Digitized by Google

0,1848 g Subst.: 0,1720 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_9O_2NS$ (255,20) Ber. S 12,57 Gef. S 12,78.

Chlor-4-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol) (VIII, X = Cl, R = H).

Man löst 1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxy-5-benzo-4',5'-isothiazol in 20 ccm Eisessig und leitet in die heiße Lösung einen langsamen Strom von Chlor ein, das man aus 0,7 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Erkalten in feinen Nädelchen ab. Ausbeute 1,7 g. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol mittelschwer, in Benzin und Chloroform schwer. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, Schmelzp. 195°.

0,1460 g Subst.: 0,1109 g AgCl.

C_7H_4ONSCl (185,60) Ber. Cl 19,11 Gef. Cl 18,80.

Dichlor-4,6-oxy-5-benzo-4',5'-isothiazol.

Die Monochlorverbindung wird in der gleichen Weise wie es vorher beschrieben ist, nochmals mit der für den Eintritt von einem Halogenatom berechneten Menge Chlor behandelt. Beim Erkalten scheiden sich zunächst geringe Mengen gelb gefärbter Verunreinigungen aus, von denen man rasch abgießt. Die Dichlorverbindung krystallisiert langsam aber ziemlich vollständig aus. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man sie in farblosen, büschelartig angeordneten Nadeln, Schmelzp. 176°. In Benzol wenig löslich, in Benzin und Chloroform fast unlöslich. Die Verbindung löst sich beim Erwärmen in Alkali und kommt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure unverändert wieder heraus, sie ist also kein Ketochlorid, sondern ein Dichlorsubstitutionsprodukt.

0,0984 g Subst.: 0,1276 g AgCl.

$C_7H_3ONSCl_2$ (220,06) Ber. Cl 32,23 Gef. Cl 32,08.

Pentachlor-4,4,6,6,7-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)-tetrahydrid-4,5,6,7 (XI).

1,5 g Amino-5-benzo-4',5'-isothiazol werden in 13,5 ccm Eisessig gelöst und mit 1,5 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz des Amins ausscheidet.

Digitized by Google

Dann schickt man einen lebhaften Chlorstrom durch die Flüssigkeit, bis kein Halogen mehr aufgenommen wird. Hinterher hält man die Lösung noch so lange mit Chlor gesättigt, bis das sich ausscheidende Reaktionsprodukt sich nicht mehr vermehrt. Dann saugt man es ab, wäscht mehrmals mit Eisessig und darauf zur Entfernung des Chlorammons mit kaltem Wasser nach. Man erhält so mikroskopisch kleine, derbe weiße Nadeln, die bei 183° schmelzen. Ausbeute 2,3 g.

0,1029 g Subst.: 0,2226 g AgCl.

$C_7H_2ONSCl_5$ (325,43) Ber. Cl 54,48 Gef. Cl 53,51.

Mit verdünnter Natronlauge färbt sich die Verbindung zunächst grün und geht dann unter Zersetzung mit schmutzig gelber Farbe in Lösung.

Trichlor-4,6,7-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol) (XII).

Das eben beschriebene Pentachlorid wird mit einem Überschuß von Zinnchlorür–Eisessig aufgekocht, wobei alles in Lösung geht. Das mit Wasser fällbare Reaktionsprodukt läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Weiße, verfilzte Nädelchen, Schmelzp. 234°. In Alkohol, Benzol und Eisessig mittelschwer löslich, in Benzin und Chloroform schwer. In Laugen ohne Zersetzung löslich.

0,1159 g Subst.: 0,1953 g AgCl.

$C_7H_2ONSCl_3$ (254,51) Ber. Cl 41,80 Gef. Cl 41,68.

Dichlor-6,7-(benzo-4',5'-isothiazol)-chinon-4,5 (XIII).

1,25 g ($^1/_{200}$ Mol) der Trichlorverbindung werden in 10 ccm Eisessig aufgeschlämmt und dann mit $^1/_2$ ccm Salpetersäure (1,4) versetzt. Beim schwachen Erwärmen tritt Gelbfärbung und Lösung ein. Man kocht kurz auf und versetzt dann mit Wasser, bis das Chinon sich auszuscheiden beginnt. Es wird nach einiger Zeit abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Derbe, zinnoberrote Prismen, Schmelzpunkt 145°. Ausbeute 0,8 g. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1236 g Subst.: 6,1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_7HO_2NSCl_2$ (234,03 Ber. N 5,99 Gef. N 5,72.

Digitized by Google

Brom-4-oxy-5-benzo-4′,5′-isothiazol (VIII, X = Br, R = H).

1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxy-5-benzo-4′,5′-isothiazol werden in 20 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Die Monobromverbindung scheidet sich sogleich als bromwasserstoffsaures Salz aus. (Ber. Br 51,46, Gef. Br 51,63.) Dasselbe schmilzt bei 247° unter Verkohlung. Die Ausbeute beträgt 2,9 g.

Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird Bromwasserstoff abgespalten und man erhält die freie Monobromverbindung in derben Nadeln, die bei 200° ohne Zersetzung schmelzen. Läßt sich aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisieren. In Benzol mittelschwer, in Benzin und Chloroform sehr schwer löslich.

0,1021 g Subst.: 0,0831 g AgBr.

C_7H_4ONSBr (230,07) Ber. Br 34,74 Gef. Br 34,64.

Dibrom-4,6-oxy-5-benzo-4′,5′-isothiazol (IX, X = Br, R = H).

Zu einer Lösung von 1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxy-5-benzo-4′,5′-isothiazol und 7 g krystallisiertem Natriumacetat in 25 ccm Eisessig läßt man unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 3,3 g Brom in 10 ccm Eisessig unter gutem Rühren hinzufließen. Beim Erkalten scheiden sich 2,3 g der Dibromverbindung neben Natriumbromid ab. Wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, so erhält man farblose Nadeln; Schmelzp. 171°. Löslichkeiten ähnlich denen der Monobromverbindung.

0,1727 g Subst.: 0,2090 g AgBr.

$C_7H_3ONSBr_2$ (308,98) Ber. Br 51,74 Gef. Br 51,50.

Daß kein Ketobromid, sondern ein Dibromsubstitutionsprodukt vorliegt, folgt aus seiner Löslichkeit in Alkalien, wobei es keine Veränderung erleidet.

Nitro-4-oxy-5-(benzo-4′,5′-isothiazol) (VIII, X = NO_2, R = H).

1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxy-5-(benzo-4′,5′-isothiazol) wird in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und auf etwa 50° abgekühlt. Alsdann fügt man 5 ccm Salpetersäure (1,4) hinzu, rührt tüchtig um und kühlt hinterher sofort ab, worauf sich das Reaktionsprodukt ausscheidet. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, Schmelzp. 145°, Ausbeute 1,4 g. In Benzol, Eisessig und Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer in Benzin. Bildet orangefarbene Alkalisalze.

0,1022 g Subst.: 12,6 ccm N (18,5°, 757 mm).

$C_7H_4O_3N_2S$ (196,16) Ber. N 14,29 Gef. N 14,41.

Merkwürdigerweise bildet sich die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Brom-4-oxy-5-benzo-4′,5′-isothiazol, wobei man unter denselben Bedingungen arbeitet wie vorher.

Digitized by Google

Nitro-4-brom-6-oxy-5-benzo-4',5'-isothiazol (IX, X = NO_2).

Dibrom-4,6-oxy-5-benzo-4',5'-isothiazol wird unter den gleichen Bedingungen wie die halogenfreie Verbindung nitriert. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus wenig Eisessig in citronengelben, derben Nadeln, Schmelzp. 185°, Ausbeute fast gleich der berechneten.

Die Löslichkeiten entsprechen denen der halogenfreien Verbindung. Bildet ein orangerotes, schwer lösliches, gut krystallisierendes Natriumsalz.

0,1528 g Subst.: 0,1039 g AgBr. — 0,1303 g Subst.: 10,6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_7H_3O_3N_2SBr$ (275,06)	Ber.	N 10,23	Br 29,04
	Gef.	„ 10,24	„ 28,94.

Brom-6-(benzo-4',5'-isothiazol)-chinon-4,5 (X, R = H).

1,6 g ($^1/_{200}$ Mol) *Dibrom-4,6-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* wird mit 10 ccm Eisessig und 0,3 g Salpetersäure (1,4) zunächst gelinde erwärmt, wobei die Dibromverbindung mit gelber Farbe in Lösung geht. Dann erhitzt man einige Sekunden stärker und kühlt hinterher in Eiswasser. Das Chinon scheidet sich in roten, derben Prismen aus, die sich beim Erhitzen dunkel färben und bei 131° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute etwa 1 g. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Benzin. Beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig tritt Zersetzung ein.

0,1275 g Subst.: 0,1226 g $BaSO_4$. — 0,1007 g Subst.: 0,0755 g AgBr. — 0,1124 g Subst.: 5,8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_7H_2O_2NSBr$ (244,04)	Ber.	S 13,14	Br 32,75	N 5,74
	Gef.	„ 13,14	„ 31,91	„ 6,00.

Mit Anilin in alkoholischer Lösung entsteht ein gut krystallisierendes, alkalilösliches Anilidoderivat.

Chlor-4-oxy-5-brom-6-benzo-4',5'-isothiazol (IX, X = Cl, R = H).

1,85 g ($^1/_{100}$ Mol) *Chlor-4-oxy-5-benzo-4',5'-isothiazol* wird in 15 ccm Eisessig gelöst und mit einer heißen Lösung von 4 g krystallisiertem Natriumacetat in 15 ccm Eisessig versetzt. Dann bromiert man mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 10 ccm Eisessig, die man unter Kühlung und Rühren langsam zufließen läßt. Nach 1—2 Stunden ist das gesamte Reaktionsprodukt ausgeschieden. Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, langen Nadeln, Schmelzp. 186°, Ausbeute 2,2 g. In Benzol mäßig, in Benzin und Chloroform schwer löslich.

Digitized by Google

0,0811 g Subst.: 0,0987 g AgCl.AgBr.

$C_7H_3ONSClBr$ (264,52) Ber. Cl 13,12 Br 29,75
Gef. „ 13,23 „ 29,82.

Die Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung führt zu dem vorher beschriebenen *Brom-6-(benzo-4',5'-isothiazol)-chinon-4,5.*

Benzalamino-5-benzo-4',5'--isothiazol.

1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Amino-5-benzo-4',5'-isothiazol wird in einer gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst und mit 1,1 g ($^1/_{100}$ Mol) Benzaldehyd versetzt. Man kocht, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist, was nach etwa 10 Minuten erreicht ist. Dann überläßt man die Lösung der Krystallisation, saugt den Krystallbrei ab und wäscht mit Alkohol. Ausbeute 1,2 g. Farblose Nadeln, Schmelzp. 101°.

0,1634 g Subst.: 0,1612 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}N_2S$ (238,22) Ber. S 13,46 Gef. S 13,54.

Beim Versuch der Akridinsynthese wurde teils unveränderte Benzalverbindung zurückgewonnen, teils trat Spaltung ein.

p-Nitrobenzolazo-4-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol).

Zu einer abgekühlten Lösung von 3,0 g ($^1/_{50}$ Mol) *Amino-5-benzo-4,5-isothiazol* in 5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser fügt man eine aus 2,8 g ($^1/_{50}$ Mol) p-Nitroanilin bereitete Diazoniumlösung. Die Kupplung tritt schon in der stark sauren Lösung ein. Man gibt schließlich langsam eine Lösung von 20 g krystallisiertem Natriumacetat in der gerade erforderlichen Menge Wasser hinzu. Das dunkelrote Kupplungsprodukt wird aus Nitrobenzol oder aus Xylol umkrystallisiert. Dunkelrote Nädeln mit grünem Oberflächenglanz, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

0,1217 g Subst.: 0,0976 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_2N_5S$ (299,24) Ber. S 10,74 Gef. S 10,96.

Durch Beständigkeit gegen Säuren und die Bildung einer Acetylverbindung gibt sich das Kupplungsprodukt als Aminoazoverbindung zu erkennen. Mit *Phenyldiazoniumchlorid* in schwach saurer Lösung entsteht ein Kupplungsprodukt, das alle Eigenschaften einer Diazoaminoverbindung zeigt. Es ließ sich aber nicht krystallin erhalten (siehe das Beispiel auf S. 303).

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Ockergelbe Nadeln, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen.

0,0552 g Subst.: 9,9 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_5S$ (341,26) Ber. N 20,51 Gef. N 20,78.

Digitized by Google

B. Reihe des Phenyl-3-(benzo-4,5'-isothiazols).

1. Gewinnung des Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazols) (IV, R = C_6H_5).

Chlor-2-nitro-5-benzophenon (I, R = C_6H_5).

Die Vorschrift von Ullmann[1]) wurde in einzelnen Punkten abgeändert:

In 1,6 Liter thiophenfreiem, trockenem Benzol werden 403 g (2 Mol) *Chlor-2-nitro-5-benzoesäure*[2]) und 500 g (Überschuß) PCl_5 gelöst und unter Rückfluß gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhört, was nach 1—2 Stunden der Fall ist. In die warme Lösung werden 400 g Aluminiumchlorid portionsweise vorsichtig eingetragen. Unter starker Erwärmung und heftigem Schäumen (darum 5 Literkolben) findet die Kondensation statt. Zur Beendigung der Reaktion wird noch $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die braungefärbte Reaktionsmasse mit Eis zersetzt, wobei es sorgfältig zu vermeiden ist, daß Erwärmung stattfindet. Die Benzollösung wird nun zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Natronlauge gewaschen, darauf mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Benzol wird mit Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende ölige Reaktionsprodukt erstarrt von selbst, sonst beim Verreiben mit Natronlauge. Ausbeute 80—90 Proc. d. Th. Zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Ullmann angegebenen Schmelzp. 86°.

Die zum Ausschütteln der Benzollösung verwandte Natronlauge enthält die nicht umgesetzte Säure.

Benzoyl-2-nitro-4-thiophenol.

23,8 g ($^1/_{10}$ Mol) *Chlor-2-nitro-5-benzophenon* werden in 100 ccm Alkohol in einem großen Kolben (2 Liter) gelöst. Zu der siedenden Lösung wird auf einmal eine ebenfalls siedend heiße Lösung von 24 g $Na_2S.9H_2O$ ($^1/_{10}$ Mol) und 3,2 g Schwefel ($^1/_{10}$ Mol) in 75 ccm 60-proc. Alkohol gegeben. Es erfolgt heftige Reaktion unter starkem Aufschäumen des Kolbeninhalts. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Umsetzung beendet. Nun wird mit der 10fachen Wassermenge, der man etwas Natronlauge zugesetzt hat, verdünnt, dann am Rührwerk solange gerührt, bis die Lösung klar und das Abgeschiedene flockig

[1]) Ullmann, B. **39**, 298 (1906). [2]) Rupe, B. **30**, 1099 (1897).

Digitized by Google

geworden ist und darauf schnell filtriert. Das Filtrat wird unter kräftigem Rühren an der Turbine langsam mit verdünnter Essigsäure versetzt; bis die Lösung deutlich sauer ist. Das Mercaptan fällt so schön hell und flockig aus. Wenn man jedoch schnell und stark ansäuert oder nicht kräftig genug rührt, so ballt sich das Produkt zu klebrigen, schmierigen, braunen Klumpen zusammen, die viel Schwefel einschließen und die schwer zu reinigen sind.

Das Rohprodukt kann man zwecks Darstellung ganz reiner Substanz von beigemengtem Schwefel befreien, indem man es nach dem Trocknen auf Ton mit kaltem Aceton in Lösung bringt, den ungelösten Schwefel abfiltriert und das Mercaptan mit Wasser wieder ausfällt. Für die Weiterverarbeitung zum Disulfid wird das unreine Produkt verwandt. Ausbeute 18 g.

Das Mercaptan krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in gut ausgebildeten, schwach gelblichen Blättchen; aus hochsiedendem Benzin (120—150°) oder aus verdünntem Alkohol erhält man feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 125°, von 120° ab Sintern.

In Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, weniger in Tetrachlorkohlenstoff; ziemlich schwer in Benzin. Die Lösung in Natronlauge ist dunkelrot.

0,1297 g Subst.: 0,2876 g CO_2, 0,0360 g H_2O. — 0,1532 g Subst.: 0,1386 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_3NS$ (259,21)	Ber. C 60,21	H 3,50	S 12,37
	Gef. „ 60,49	„ 3,10	„ 12,43.

Methyl-thioäther. Durch Schütteln der alkalischen Lösung des Thiophenols mit Dimethylsulfat.

Krystallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, derben, gelben Nadeln vom Schmelzp. 89°, die sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösen; in Benzin schwer löslich.

0,1147 g Subst.: 0,0973 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}O_3NS$ (273,23) Ber. S. 11,73 Gef. S. 11,65.

Dibenzoyl-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyl-disulfid) (II, R = C_6H_5).

Die Oxydation des Thiophenols zum Disulfid gelingt am besten mit Luftsauerstoff.

Durch die Lösung des Mercaptans in Eisessig wird unter Kochen am Rückflußkühler ein starker Luftstrom

Digitized by Google

gesaugt. Nach etwa 1 Stunde beginnen sich gut ausgebildete Krystallnadeln zu bilden, nach abermals 1 Stunde ist die Oxydation beendet. Der Krystallbrei wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Das so erhaltene Disulfid ist zur Weiterverarbeitung unmittelbar zu benutzen.

In Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löst sich das Disulfid in der Wärme ziemlich leicht, in Eisessig schwerer; in Alkohol und Benzin ist es nahezu unlöslich. Von Natronlauge wird es nicht verändert, erst auf Zusatz von Alkohol löst es sich in der heißen Lauge mit blutroter Farbe. Mit Natriumsulfid läßt es sich in alkalischer Lösung leicht zum Mercaptan reduzieren. Krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Nadeln. Schmelzp. 177°.

0,1343 g Subst.: 0,1216 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{16}O_6N_2S_2$ (516,40) Ber. S 12,42 Gef. S 12,44.

Dibenzoyl-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyl-sulfid).

4,8 g ($^1/_{50}$ Mol) *Chlor-2-nitro-5-benzophenon* werden in 15 ccm Alkohol gelöst. Zu der siedenden Lösung fügt man eine gleichfalls siedende Lösung von 2,4 g ($^1/_{100}$ Mol) $Na_2S.9H_2O$ in möglichst wenig Wasser. Es erfolgt heftige Reaktion und nach kurzer Zeit scheidet sich das gebildete Mono-sulfid in feinen Kryställchen aus der Lösung ab. Durch 20 Minuten langes Kochen auf dem Wasserbad wird die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten wird filtriert, zur Beseitigung des entstandenen NaCl mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,2 g.

Das Monosulfid krystallisiert aus Eisessig in derben, gelben, glänzenden Nadeln; aus Benzol in feinen, verfilzten, hellgelben Nadeln. Schmelzp. 205°. Es ist in Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in heißem Aceton schwer löslich. In Alkohol, Benzin und Äther löst es sich wenig.

0,1619 g Subst.: 0,3820 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,1762 g Subst.: 0,0852 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{16}O_6N_2S$ (484,34)	Ber. C 64,44	H 3,33	S 6,62
	Gef. „ 64,37	„ 3,40	„ 6,64.

Digitized by Google

Benzoyl-2-nitro-4-(phenyl-schwefelbromid) (III, R = C_6H_5).

25,8 g ($^1/_{20}$ Mol) reines und trockenes *Dibenzoyl-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyl-disulfid)* werden in einem Kolben mit 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 8 g ($^1/_{20}$ Mol) Brom hinzugefügt. Es wird unter Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist, was nach 15—20 Minuten der Fall ist. Die Lösung wird dann schnell durch ein großes Faltenfilter filtriert.

Das Schwefelbromid krystallisiert sofort in schönen, gelben Nadeln. Nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäß wird der Krystallbrei scharf abgesaugt, mit Benzin gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute an fast reinem Material beträgt 25 g.

Aus Benzol–Benzin oder aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert die Verbindung in feinen, zu dichten Büscheln vereinigten, aus Tetrachlorkohlenstoff in längeren, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 146° (Zersetzung). In Benzin schwer löslich.

Beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig tritt Zersetzung ein. Ebenfalls beim Kochen mit Wasser oder beim längeren Liegen an feuchter Luft. In kalter Natronlauge löst sich das Bromid bei Zusatz von etwas Alkohol mit blutroter Farbe; konz. Schwefelsäure löst es hellrot, beim Erwärmen der Lösung werden Bromwasserstoff und Brom abgespalten. Wird das Schwefelbromid kurze Zeit mit Aceton erhitzt, so entstehen Disulfid und Bromaceton.

0,1328 g Subst.: 0,0937 g $BaSO_4$, 0,0731 g AgBr.

$C_{13}H_8O_3NSBr$ (338,12)	Ber. S 9,48	Br 23,64
	Gef. „ 9,69	„ 23,43.

Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazol (IV, R = C_6H_5).

34 g ($^1/_{10}$ Mol) Schwefelbromid werden in 150 ccm Benzol gelöst. Die Benzollösung wird mit der gleichen Menge konz. Ammoniaks versetzt und kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeiten werden dann im Scheidetrichter voneinander getrennt, die benzolische Lösung wird mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach dem

Digitized by Google

Abdunsten des Benzols erhält man das Isothiazol ziemlich rein in krystallisierter Form. Die Ausbeute beträgt 25 g.

Man kann die Verbindung auch darstellen, indem man in die heiße Benzollösung des Schwefelbromids gasförmiges Ammoniak einleitet. Abgeschiedenes Ammoniumbromid wird nach 10—20 Minuten Einleiten abfiltriert und die Lösung wie oben angegeben behandelt. Ausbeute die gleiche.

Das Isothiazol krystallisiert aus Eisessig, Aceton oder Alkohol in feinen, hellen, filzigen Nadeln vom Schmelzp. 124°. In Benzol leicht, in Äther schwer löslich.

Bei Zusatz von Alkali zu der alkoholischen Lösung des Körpers tritt ganz schwache Rotfärbung auf, Veränderung findet nicht statt, selbst nicht bei stundenlangem Kochen. Auch das Erhitzen mit konz. Salzsäure ruft keine Einwirkung hervor.

0,1668 g Subst.: 0,1521 g $BaSO_4$. — 0,1445 g Subst.: 13,2 ccm N (14,2°, 753 mm).

$C_{13}H_9O_2N_2S$ (256,21)	Ber. S 12,51	N 10,94
	Gef. „ 12,52	„ 10,76.

2. Isothiazoliumverbindungen.

Diphenyl-2,3-nitro-5-(benzo-1',5'-isothiazolium-bromid-2) (XV, X u. Y = C_6H_5).

Zu einer Lösung von 3,4 g ($^1/_{100}$ Mol) reinstem Schwefelbromid in 20 ccm trockenem Benzol werden 0,93 g ($^1/_{100}$ Mol) frisch destilliertes Anilin gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark und es scheiden sich alsbald feine hellgelbe Kryställchen aus. Durch Kochen auf dem Wasserbad (20 Minuten) wird die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Als Nebenprodukt entsteht bromwasserstoffsaures Anilin, das durch Ausziehen mit kaltem Wasser entfernt wird. Das trockene Rohprodukt wird aus Bromwasserstoff–Eisessig umkrystallisiert. Es bildet schöne, helle, glänzende Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren zwischen 303 und 306° unter starker Zersetzung (Schwarzfärbung) schmelzen; bei 290° schon beginnen sie sich braun zu färben.

Digitized by Google

Die Verbindung ist gegen Wasser und Ammoniak in der Kälte beständig, bei langem Stehen mit Ammoniak tritt schwache Rotfärbung auf, bei Zusatz von Alkohol entsteht eine tiefrote Lösung, die sich unter Bildung eines gelben Körpers wieder entfärbt. Beim Kochen mit Wasser tritt eine geringe Trübung ein, Lösung findet nur in sehr geringem Maße statt. Durch längeres Kochen mit Alkohol oder Eisessig zersetzt sich das Bromid etwas.

Das Isothiazolium-bromid ist unlöslich in Benzin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, wie in konz. Bromwasserstoffsäure; nur in viel Eisessig ist es mäßig löslich. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff mit gelber Farbe; mit kaltem alkoholischem oder wäßrigem Alkali geht der Körper mit blutroter Farbe in Lösung, die Farbe verschwindet nach längerem Stehen unter gleichzeitiger Entstehung heller, amorpher Produkte.

0,1519 g Subst.: 0,3091 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,1713 g Subst.: 10,4 ccm N (17,5°, 739,3 mm). — 0,1509 g Subst.: 0,0903 g $BaSO_4$. — 0,1366 g Subst.: 0,0634 g AgBr.

$C_{19}H_{13}O_2N_2SBr$ (413,20)

Ber.	C 55,20	H 3,17	N 6,78	S 7,76	Br 19,34
Gef.	„ 55,52	„ 3,40	„ 6,94	„ 8,21	„ 19,75.

Der zu hohe Wert für Schwefel ist auffällig. Auch nach oftmaligem Umkrystallisieren sank er nicht. Offenbar ist etwas Disulfid, das schwer abtrennbar ist, beigemengt.

(p-Toluyl)-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2) (XV, $Y = C_6H_4.CH_3$, $X = C_6H_5$).

3,4 g ($^1/_{100}$ Mol) reinstes Schwefelbromid werden in 20 ccm reinem Benzol gelöst und zu der Lösung 1,07 g ($^1/_{100}$ Mol) reines p-Toluidin, in wenig Benzol heiß gelöst, gegeben. Im übrigen erfolgt die Weiterverarbeitung analog der des Anilinproduktes. Man krystallisiert aus Bromwasserstoff-Eisessig oder aus viel Alkohol. Es entstehen helle, fast weiße, seidigglänzende Nadeln, die bei 319—320° unter Verkohlung schmelzen, vorher färben sie sich braun. Sie sind leicht löslich in siedendem Eisessig; Aceton löst sehr schwer, Alkohol ebenfalls, Benzol und Benzin fast gar nicht. Das Produkt hat sonst dieselben Eigenschaften wie das mit Anilin hergestellte.

Digitized by Google

0,1245 g Subst.: 0,0658 g $BaSO_4$. — 0,1318 g Subst.: 0,0572 AgBr.

$C_{20}H_{15}O_2N_2SBr$ (427,23)	Ber. S 7,50	Br 18,71
	Gef. „ 7,26	„ 18,47.

Methyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2) (XV, Y = CH_3, X = C_6H_5).

3,4 g ($^1/_{100}$ Mol) Schwefelbromid, in 20 ccm Benzol heiß gelöst, werden auf einmal mit 1 g einer 33-proc. Methylaminlösung ($^1/_{100}$ Mol) versetzt. Unter Aufschäumen findet Reaktion statt, dabei scheiden sich weiße, glitzernde Kryställchen aus. Das Reaktionsgemisch wird dann 15—20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig oder viel Wasser (auf 1 g Subst. etwa 40 ccm) umkrystallisiert. Man erhält schwach gelbliche, derbe Blättchen, die unter plötzlicher Zersetzung bei 201° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 3 g. In Benzol, Benzin und Aceton ist das Bromid unlöslich, in Alkohol löst es sich sehr schwer, leichter in heißem Wasser; mit Eisessig geht es ziemlich leicht in Lösung.

0,2245 g Subst.: 16,1 ccm N (19°, 752 mm). — 0,1448 g Subst.: 0,0969 g $BaSO_4$. — 0,1073 g Subst.: 0,0578 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2N_2SBr$ (351,16)	Ber. N 7,98	S 9,13	Br 22,76
	Gef. „ 8,29	„ 9,19	„ 22,92.

Mit konz. Ammoniak färbt sich die Verbindung nach einiger Zeit langsam rot, die rote Farbe verschwindet dann allmählich wieder unter Entstehung eines Körpers vom Schmelzp. 124°, der mit dem *Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* identisch ist. Auf Zusatz von Alkohol geht die Umsetzung augenblicklich vor sich.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit blutroter Farbe, die aber lange bestehen bleibt, selbst beim Kochen und nach Zusatz von Alkohol. Beim Erwärmen nimmt man Geruch nach Methylamin wahr. Nach Hinzufügen von konz. Ammoniak verschwindet jedoch die Farbe nach kurzer Zeit und es entsteht auch hier Benzoisothiazol.

Beim Ansäuern der erwärmten, roten, alkalischen Lösung scheiden sich hellgelbe Flocken ab, die vermutlich aus verschiedenen Spaltprodukten bestehen. In geringer Menge läßt sich aus dem Gemisch durch Krystallisieren aus Eisessig ein Körper vom Schmelzp. 177° isolieren, der sich als *Di-(benzoyl-2-nitro-4-phenyl)-disulfid* (II, R = C_6H_5) erweist.

Spaltungen des Diphenyl-2,3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2) (XV, X u. Y = C_6H_5) *mit Alkali.*

Bildung von *Benzoyl-2-nitro-4-(phenyl-schwefelanilid)* (XXII, X u. Y = C_6H_5).

Digitized by Google

4,10 g ($^1/_{100}$ Mol) *Diphenyl-2,3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2)* werden in 30 ccm Alkohol in der Kälte verteilt. Beim Zusetzen von 15 ccm konz. Ammoniak geht die Substanz zum größten Teil mit tiefroter Farbe in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist die Farbe der Lösung hellrot und durchsichtig geworden, das neue Produkt hat sich abgeschieden.

Durch Zusatz von Alkohol wird nun auf dem Wasserbade in der Siedehitze alles in Lösung gebracht und heiß filtriert. Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 147°. Ausbeute 65 Proc. d. Theorie.

0,1215 g Subst.: 0,0800 g $BaSO_4$. — 0,1338 g Subst.: 0,3198 g CO_2, 0,0519 g H_2O. — 0,1618 g Subst.: 11,9 ccm N (17,5°, 737,3 mm).

$C_{19}H_{14}O_3N_2S$ (350,29)	Ber.	C 65,12	H 4,03	N 7,99	S 9,15
	Gef.	„ 65,06	„ 4,34	„ 8,43	„ 9,04.

Filtriert man das zuerst ausgeschiedene Produkt gleich ab, so läßt es sich nur sehr schlecht und unter viel Verlust reinigen; die alkoholische Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und es scheiden sich ölige Schmieren neben guten Krystallen ab. Die Umsetzung ist also anscheinend noch nicht zu Ende. Ebenfalls führt es zu unreinen Produkten, wenn man gleich nach dem Zusammengießen der Reagenzien zum Sieden erhitzt.

Auf das Phenyl-schwefelanilid wirkt wäßrige Natronlauge nicht mehr ein; beim Zusetzen von viel Alkohol und Erwärmen entsteht eine blutrote Lösung. In Eisessig und Benzol ist das Spaltprodukt sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, in Benzin sehr schwer.

Die Konstitution der Verbindung geht aus dem unten beschriebenen Verhalten gegen Bromwasserstoff hervor, wobei sie glatt in *Anilin* und das oben beschriebene *Benzoyl-2-nitro-4-(phenyl-schwefelbromid)* (III, R = C_6H_5) gespalten wird.

Durch *Natronlauge* wird das Isothiazoliumbromid in gleicher Weise wie durch Ammoniak gespalten.

Spaltung des Toluyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazoliumbromid-2) (XV, X = C_6H_5, Y = $C_6H_4 \cdot CH_3$).

Bildung von *Benzoyl-2-nitro-4-(phenylschwefel-p-toluid)* [XXII, X = C_6H_5, Y = $C_6H_4 \cdot CH_3$ (p)].

Die Spaltung mit Ammoniak wird genau so vorgenommen wie beim Anilinprodukt. Das Gelingen der Reaktion hängt auch hier wesentlich davon ab, ob man vor oder nach dem Verschwinden der

Digitized by Google

Rotfärbung erhitzt. Bei sofortigem Erwärmen entstehen schmierige Produkte. Das Spaltprodukt wird aus viel Alkohol umkrystallisiert und bildet schöne, tiefgelbe Blättchen vom Schmelzp. 148°. Auch die Umsetzung mit Natronlauge wird so durchgeführt, wie beim Anilinprodukt angegeben ist. Man erhält dieselbe Verbindung wie mit Ammoniak.

Die Löslichkeiten sind fast die gleichen wie bei dem vorher beschriebenen Spaltprodukt der Anilinverbindung.

0,1386 g Subst.: 0,0894 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_3N_2S$ (364,31) Ber. S 8,80 Gef. S 8,86.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzoyl-2-nitro-4-(phenyl-schwefel-anilid) (XXII, X und Y = C_6H_5).

In eine kalte Lösung der Verbindung in Benzol wird trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Es fallen weiße mikroskopische Krystalle aus, die aus bromwasserstoffsaurem Anilin bestehen. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Benzols erweist sich der Rückstand als *Benzoyl-2-nitro-4-(phenyl-schwefelbromid)* (III, R = C_6H_5) vom Schmelzp. 146°.

Leitet man den Bromwasserstoff in die siedende benzolische Lösung ein und kocht das Reaktionsgemisch noch einige Zeit am Rückflußkühler, so besteht das Abgeschiedene jetzt aus einem Gemisch von bromwasserstoffsaurem Anilin und *Diphenyl-2,3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2)* (XV, X und Y = C_6H_5), die man mit kaltem Wasser leicht voneinander trennen kann. Im Benzol befindet sich wieder Schwefelbromid. Die drei Körper bilden sich nebeneinander etwa in gleicher Menge.

Bei der entsprechenden Toluidinverbindung nimmt die Reaktion den gleichen Verlauf.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2) (XV, X = C_6H_5, Y = CH_3).

3,2 g ($^1/_{100}$ Mol) der Isothiazoliumverbindung werden in 20 ccm Alkohol in der Kälte verteilt und 10 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt. Es findet augenblicklich Lösung mit tiefroter Farbe statt, dann scheidet sich das Spaltprodukt als dicker, weißer Krystallbrei ab und die Farbe

Digitized by Google

verschwindet wieder. Durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbad wird alles in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 124°, die aus reinem *Phenyl-nitro-benzo-isothiazol* (IV, $R = C_6H_5$) bestehen. Die Ausbeute beträgt 2,5 g.

Einwirkung von Sodalauge auf Methyl-2-phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazolium-bromid-2), (XV, $X = C_6H_5$, $Y = CH_3$). Bildung einer Verbindung $C_{14}H_{12}O_3N_2S$ (XXI, $X = C_6H_5$, $Y = CH_3$)?

Eine Lösung von 0,5 g der Isothiazoliumverbindung in 20 ccm heißem Wasser wird in 50 ccm kalte 2 n-Sodalösung gegossen. Es scheiden sich rotbraune, amorphe Flocken ab, die abfiltriert, mit kaltem Wasser mehrmals gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Durch Verreiben der roten Substanz mit verdünnter Bromwasserstoffsäure unter schwachem Erwärmen erhält man — wieder in quantitativer Ausbeute — das *Isothiazolium-bromid* vom Schmelzp. 201° zurück.

Zur Analyse wurde das aus reinstem Bromid nach gutem Auswaschen mit Wasser hergestellte Material zuerst auf Ton im Exsiccator, dann im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Acetons getrocknet. Das so gewonnene, rein amorphe Produkt hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Oberhalb 90° beginnt es unter Schwarzfärbung zu sintern und erst bei etwa 110° ist es vollkommen geschmolzen.

0,1482 g Subst.: 0,3199 g CO_2, 0,0598 g H_2O. — 0,1692 g Subst.: 14,6 ccm N (18°, 750 mm). — 0,1210 g Subst.: 0,1016 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_3N_2S$ (288,25)	Ber.	C 58,31	H 4,20	N 9,72	S 11,12
	Gef.	„ 58,89	„ 4,52	„ 9,99	„ 11,53.

In Benzol, Aceton und Alkohol löst sich die amorphe Verbindung leicht, doch läßt sie sich mit diesen Mitteln nicht in eine krystallisierte Form bringen. Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein schmieriger, klebriger Rückstand. Schon durch Verreiben mit kaltem Alkohol zersetzt sich die Substanz. Verdünntes Alkali löst mit roter Farbe; beim Ansäuern entstehen helle, amorphe Produkte, die mit Bromwasserstoff nicht wieder das Bromid liefern; auf Zusatz von Ammoniak und Erwärmen geht die Farbe fort und es bildet sich *Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* (IV, $R = C_6H_5$) vom Schmelzpunkt 124°. Die Konstitution des roten Reaktionsproduktes ist fraglich (vgl. die Einleitung).

Digitized by Google

3. Amino-5- und Oxy-5-[phenyl-3-(benzo-4',5'-isothiazol)] und Umwandlungsprodukte.

Phenyl-3-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol (IV, $R = C_6H_5$).

12,8 g ($^1/_{20}$ Mol) *Phenyl-3-nitro-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* werden mit 20 ccm Eisessig angerührt und unter Schütteln mit einer Lösung von 50 g (mehr als die theoretisch erforderliche Menge) Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung findet Reaktion statt. Das zuerst dünnflüssige, gelbliche Reaktionsgemisch erstarrt zu einem dicken, weißen Brei. Nach einigem Stehen wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure kräftig nachgewaschen und aus $^n/_1$-Salzsäure umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem, salzsaurem Amin beträgt 10 g. Das Salz bildet schöne, zentimeterlange, breite, weiße Nadeln, die bei 266° unter Braunfärbung schmelzen. Beim Trocknen auf dem Wasserbad verwittern die Krystalle. Mit Wasser tritt in der Hitze Hydrolyse ein, es entstehen schmierige Produkte.

Durch Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat- oder Natriumacetatlösung gewinnt man das freie Amin, das aus 70—80-proc. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Aminoverbindung krystallisiert in breiten, durchsichtigen, ganz schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 131°. In Benzol und Aceton kalt leicht löslich, in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen, in Benzin schwer.

0,1311 g Subst.: 14,2 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1084 g Subst.: 0,1120 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{10}N_2S$ (226,23)	Ber. N 12,39	S 14,17
	Gef. „ 12,56	„ 14,19.

Acetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Umkrystallisiert aus 50-proc. Alkohol oder aus verdünntem Eisessig. Schneeweiße, durchsichtige, derbe Nadeln vom Schmelzp. 109—110°, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,1503 g Subst.: 0,1317 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{12}ON_2S$ (268,26) Ber. S 11,95 Gef. S 12,03.

Die Acetylverbindung bildet in Eisessiglösung mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt, prächtig krystallisierende Salze, die aber mit Wasser sofort in die Komponenten zerfallen.

Digitized by Google

Phenyl-3-diazoniumsulfat-5-(benzo-4',5'-isothiazol).

27 g ($^1/_{10}$ Mol) salzsaures *Amino-benzoisothiazol* (VI, $R = C_6H_5$) werden in 500 ccm 50-proc. Schwefelsäure verteilt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 7 g ($^1/_{10}$ Mol) $NaNO_2$ in 100 ccm Wasser unter kräftigem Rühren diazotiert. Die Nitritlösung leitet man auf den Boden des Gefäßes.

Es entsteht ein sehr schwer lösliches Diazoniumsulfat in goldgelben, glitzernden, feinen Krystallen. Ist die Nitritlösung verbraucht, so wird noch $^1/_4$ Stunde an der Turbine gerührt, dann werden die Krystalle scharf abgesaugt, erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol oder Eisessig gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus viel Alkohol oder aus Eisessig läßt sich das Diazoniumsulfat gut umkrystallisieren, doch darf man nicht lange kochen, da sonst Zersetzung eintritt. Die prachtvollen, glitzernden, gelben Nadeln schmelzen bei 166° unter starker Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schwache Verpuffung. Durch Liegen an feuchter Luft färben sie sich nach einigen Tagen an der Oberfläche langsam braun.

Die Diazoniumverbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, beim Kochen tritt Hydrolyse ein unter Bildung braunroter, schmieriger, amorpher Produkte. In indifferenten Lösungsmitteln ist sie kaum löslich. Das Sulfat kuppelt normal mit R-Salz und Dimethylanilin.

0,0906 g Subst.: 9,9 ccm N (21°, 763 mm). — 0,1419 g Subst.: 0,1988 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8N_3S \cdot HSO_4$ (335,29)	Ber.	N 12,54	S 19,12
	Gef.	„ 12,74	„ 19,25.

Phenyl-3-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol) (VII, $R = C_6H_5$).

33,5 g ($^1/_{10}$ Mol) des reinen Diazoniumsulfates werden in 500 ccm Eisessig heiß gelöst. Nach Hinzufügen von Siedesteinchen wird die Lösung mit kleiner Flamme weiter bis fast zum Sieden erhitzt. Dabei entweicht schnell Stickstoff. Nach 30 Minuten etwa ist die Gasentwicklung vorüber. Die Lösung wird nun kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Reaktionsprodukt krystallisiert beim Erkalten in prächtig glitzernden, schwach gelben, breiten Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 226° unter Zersetzung schmelzen.

Es liegt das schwefelsaure Salz der Oxyverbindung vor, dem man durch Schütteln mit Wasser die Schwefelsäure entzieht. Das freie *Oxy-(benzo-thiazol)* krystallisiert

Digitized by Google

aus 50-proc. Alkohol oder aus verdünntem Eisessig (1:1) in derben weißen Nadeln vom Schmelzp. 159—160°. In Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, schwer in Benzol, kaum in Benzin. Alkali löst spielend leicht ohne Farbe. Läßt sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren.

0,1168 g Subst.: 0,2939 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,2193 g Subst.: 11,8 ccm N (19,8°, 763 mm). — 0,0988 g Subst.: 0,1047 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9ONS$ (227,21) Ber. C 68,69 H 3,99 N 6,17 S 14,11
Gef. „ 68,65 „ 4,16 „ 6,30 „ 14,55.

Die Ausbeute ist fast quantitativ. Verkocht man das Diazoniumsalz mit Schwefelsäure, so ist sie nicht halb so gut.

Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure hergestellt und aus 80-proc. Alkohol umkrystallisiert. Lange, breite, weiße Nadeln vom Schmelzp. 100°.

0,1279 g Subst.: 0,1121 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{11}O_2NS$ (269,23) Ber. S 11,91 Gef. S 12,04.

Methyläther. Wird durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Lösung der Oxyverbindung in überschüssiger, verdünnter Natronlauge gewonnen. Aus verdünntem Alkohol seidige, verfilzte Nadeln, Schmelzpunkt 80°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1116 g Subst.: 0,1093 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}ONS$ (241,23) Ber. S 13,29 Gef. S 13,45.

Phenyl-3-(benzo-4',5'-isothiazol) (V).

3,4 g ($^1/_{10}$ Mol) *Phenyl-3-(benzo-4',5'-isothiazol)-diazoniumsulfat-5* werden in 25 ccm kaltem, absolutem Alkohol verteilt. Das Gemisch wird mit einer Messerspitze Kupferpulver versetzt; unter Erwärmung und heftiger Stickstoffentwicklung setzt sofort die Reaktion ein, dabei wird der Alkohol zum Aldehyd oxydiert. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die hellbraune Lösung zur Beendigung der Reaktion und zur Reinigung einige Zeit mit Tierkohle gekocht und dann filtriert. Beim Eindunsten des gelben Filtrats scheidet sich das Benzo-isothiazol in schmierigen Krystallen ab. Rohausbeute 70 Proc. Durch Umkrystallisieren aus 75-proc. Eisessig oder 50-proc. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle läßt es sich unter ziem-

Digitized by Google

lichem Verlust reinigen. Nadeln, Schmelzp. 71°. In Alkohol, Eisessig und Benzol kalt erheblich löslich, in Benzin schwer. Alkali wirkt nicht ein.

0,1201 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0483 g H_2O. — 0,2016 g Subst.: 11,8 ccm N (20°, 761 mm). — 0,0750 g Subst.: 0,0834 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9NS$ (211,21) Ber. C 73,89 H 4,30 N 6,63 S 15,18
Gef. „ 73,69 „ 4,50 „ 6,83 „ 15,27.

Phenyl-3-chlor-4-oxy-5-(benzo-4',5' isothiazol) (VIII, R = C_6H_5, X = Cl).

22,7 g ($^1/_{10}$ Mol) *Phenyl-3-oxy-5-(benzo-4',5-isothiazol)* werden in 250 ccm Eisessig gelöst und 15 ccm Wasser hinzugefügt, um die Abscheidung vom salzsauren Salz zu verhindern. In die kalte Lösung wird unter öfterem Umschütteln Chlor eingeleitet, das man aus 6,34 g $KMnO_4$ und 50 ccm konz. Salzsäure entwickelt. Die Chlorverbindung scheidet sich in hellen, feinen Nadeln ab. Die Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt beträgt 23 g. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen, derben Prismen, Schmelzp. 206°. In Aceton kalt leicht löslich, in Eisessig und Alkohol erst beim Erwärmen. Schwer in Benzol und Benzin.

0,1184 g Subst.: 0,0637 g AgCl.

$C_{13}H_8ONSCl$ (261,66) Ber. Cl 13,55 Gef. Cl 13,31.

Acetylverbindung, dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol. Derbe, farblose Nadeln, Schmelzp. 81°.

0,0848 g Subst.: 0,0381 g AgCl.

$C_{15}H_{10}O_2NSCl$ (303,69) Ber. Cl 11,68 Gef. Cl 11,12.

Phenyl-3-dichlor-4,6-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol).

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) der Monochlorverbindung werden in 60—70 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. In die warme Lösung wird Chlor eingeleitet, das man aus 0,63 g $KMnO_4$ und 5 ccm konz. Salzsäure entwickelt. Es scheiden sich farblose Nädelchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle bei 216° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Monochlorproduktes. In verdünntem Alkali bei schwachem Erwärmen leicht löslich, beim Ansäuern bildet sich unveränderte Dichloroxyverbindung zurück. Es liegt also kein Ketochlorid, sondern ein Dichlorsubstitutionsprodukt vor.

0,1167 g Subst.: 0,1119 g AgCl.

$C_{13}H_7ONSCl_2$ (296,10) Ber. Cl 23,95 Gef. Cl 23,72.

Acetylverbindung. Aus verdünntem Alkohol breite, farblose Nadeln, Schmelzp. 170°.

Digitized by Google

0,1475 g Subst.: 0,1206 g AgCl.

$C_{15}H_9O_2NSCl_2$ (338,14) Ber. Cl 20,97 Gef. Cl 20,28.

Phenyl-3-brom-4-oxy-5-(benzo-4',5-isothiazol) (VIII, R = C_6H_5, X = Br).

22,7 g ($^1/_{100}$ Mol) *Phenyl-3-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* werden in 25 ccm Eisessig gelöst, 2 ccm Wasser hinzugefügt und unter Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von 16 g ($^1/_{100}$ Mol) Brom in 5 ccm Eisessig versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt gleich in hellen Kryställchen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2,8 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man derbe, durchsichtige, ganz schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 216°. In kaltem Aceton spielend leicht löslich, ebenfalls leicht in warmem Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, sehr schwer in Benzol; in Benzin unlöslich.

0,1382 g Subst.: 0,0851 g AgBr.

$C_{13}H_8ONSBr$ (306,12) Ber. Br 26,11 Gef. Br 26,20.

Acetylverbindung. Aus Alkohol derbe, farblose Nadeln, Schmelzp. 89°.

0,0966 g Subst.: 0,0514 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_2NSBr$ (348,15) Ber. Br 22,96 Gef. Br 22,64.

Phenyl-3-dibrom-4,6-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)
(IX, R = C_6H_5, X = Br).

3 g ($^1/_{100}$ Mol) der Monobromverbindung werden in 75 ccm Eisessig heiß gelöst, einige Kubikzentimeter Wasser hinzugefügt, um die Ausscheidung bromwasserstoffsauren Salzes zu vermeiden, und nach Zusetzen von etwas festem Natriumacetat mit 3,2 g Brom (doppelte theoretische Menge) in 10 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Dibromprodukt aus. Krystallisiert aus Eisessig in Nädelchen, Schmelzp. 201°. In verdünnter Natronlauge löst sich die Dibrom-oxyverbindung beim schwachen Erwärmen leicht auf, auf Säurezusatz scheidet sie sich unverändert wieder ab. Ein Ketobromid kann also nicht vorliegen, sondern ein normales Substitutionsprodukt.

0,0889 g Subst.: 0,0866 g AgBr.

$C_{13}H_7ONSBr_2$ (385,03) Ber. Br 41,42 Gef. Br 41,46.

Acetylverbindung. Bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmelzp. 162°.

0,1163 g Subst.: 0,1028 g AgBr.

$C_{15}H_9O_2NSBr_2$ (427,06) Ber. Br 37,43 Gef. Br 37,62.

Phenyl-3-oxy-5-nitro-4-(benzo-4',5'-isothiazol)
(VIII, R = C_6H_5, X = NO_2).

2,3 g ($^1/_{100}$ Mol) *Phenyl-3-oxy-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* werden in 10 ccm Eisessig verteilt. Zu dem kalten Gemisch wird 1 ccm HNO_3

Digitized by Google

d = 1,4) gegeben. Unter Erwärmung findet die Nitrierung statt. Das gelbe Nitroprodukt wird nach einiger Zeit abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g. Schmutziggelbe, prismatische Krystalle. Schmilzt unter starker Zersetzung bei 220°, färbt sich schon bei 210° braun. In Aceton leicht löslich, in Alkohol und Eisessig schwer; Benzol löst fast gar nicht, noch weniger Benzin. Bildet orangerote Alkalisalze.

0,1358 g Subst.: 0,1219 g $BaSO_4$. — 0,1617 g Subst.: 14 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2S$ (272,21)	Ber.	S 11,78	N 10,29
	Gef.	„ 12,24	„ 10,12.

Acetylverbindung. Aus Alkohol seidige, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 159°.

0,1207 g Subst.: 0,0928 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{10}O_4N_2S$ (314,24) Ber. S 10,20 Gef. S 10,56.

Phenyl-3-amino-5-nitro-4-(benzo-4',5'-isothiazol).

Acetylverbindung. 2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) des acetylierten *Phenyl-3-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazols)* (VI, R = C_6H_5) werden in 25 ccm Eisessig heiß gelöst und 1 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein dicker, weißer Krystallbrei ab, der aber nicht die Nitroverbindung darstellt, sondern das salpetersaure Salz der Acetylverbindung. Erst beim kurzen Aufkochen findet die Nitrierung statt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich aus und wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, breite Nadeln, Schmelzpunkt 222°, Ausbeute 2 g.

0,1120 g Subst.: 13 ccm N (18°, 758 mm). — 0,1075 g Subst.: 0,0829 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{11}O_3N_3S$ (313,26)	Ber.	N 13,41	S 10,23
	Gef.	„ 13,58	„ 10,58.

Durch Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung tritt leicht Verseifung ein. Die *freie Nitro-aminoverbindung* krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen, derben, breiten Krystallen. Schmelzp. 208°. In Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol, in Benzol und Benzin schwer. Die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten.

0,1065 g Subst.: 14,3 ccm N (17,5°, 759 mm). — 0,1203 g Subst.: 0,1035 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_2N_3S$ (271,23)	Ber.	N 15,50	S 11,82
	Gef.	„ 15,74	„ 11,82.

Phenyl-3-benzoldiazoamino-5-(benzo-4',5'-isothiazol).

Zu einer gekühlten Lösung von 2,3 g ($^1/_{100}$ Mol) *Phenyl-3-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* in 30 ccm Aceton und 15 ccm Alkohol wird

Digitized by Google

unter Umrühren eine aus 0,93 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung gegeben. Auf Zusatz einer gekühlten Lösung von 5 g krystallisiertem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser fällt das Kuppelungsprodukt in mikroskopischen Kryställchen aus. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird das Abgeschiedene abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Benzin (90—100°) unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Nach 3—4maligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein. Sie krystallisiert in hellorangefarbenen, blumenkohlartigen Gebilden. Schmilzt zwischen 140 und 143° unter Zersetzung. Bei plötzlichem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie schwach. In Aceton, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Benzin mittelmäßig.

0,1173 g Subst.: 16,8 ccm N (16,5°, 757 mm). — 0,2064 g Subst.: 0,1484 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{14}N_4S$ (330,31)	Ber.	N 16,97	S 9,71
	Gef.	„ 16,82	„ 9,85.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung nicht. Mit konz. Salzsäure wird sie dunkelrot und beim Erwärmen tritt Spaltung in Stickstoff, Phenol und salzsaures *Phenyl-3-amino-5-(benzo-4',5'-isothiazol)* (Schmelzp. 266°) ein. Es liegt also eine Diazoaminoverbindung vor.

VI. Untersuchungen in der Reihe des Indazols;

von *K. Fries* und *H. Tampke*.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde am *Oxy-6-indazol* die Frage geprüft, ob es die Eigenarten des *β-Naphtols* zeigt oder sich wie ein Phenol der Benzolreihe verhält. Die Ergebnisse waren nicht eindeutig, in ihrer Mehrheit aber verliefen die zum Vergleich herangezogenen Reaktionen wie in der Reihe des Naphtalins.[2])

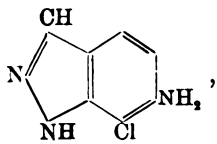
Die inzwischen fortgesetzten Untersuchungen in der Indazolreihe bringen nur wenig Neues, das zur Lösung der gestellten Aufgabe mit beitragen kann. Es wurden das *Amino-6-indazol* und das *Chlor-7-amino-6-indazol* (I) daraufhin geprüft, ob sie nach der Skraupschen Methode beide in Chinolinverbindungen (II und III) überführbar sind oder ob, wie es bei einem naphtoiden Bicyclus zu erwarten wäre, die lineare Anellierung (zu III) nicht erfolgt.

---

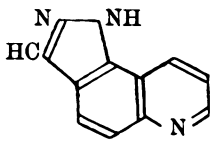
[1]) Fries u. Roth, A. **404**, 81 (1914).

[2]) Vgl. hierzu auch die Mitteilung von F. Fieser, Am. Soc. **48**, 1097 (1926).

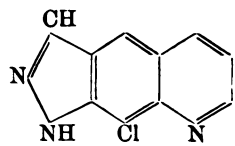
Digitized by Google



I



II



III

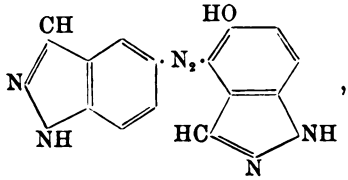
Die Chinolinbildung tritt in beiden Fällen ein, leicht allerdings nur in dem ersten.

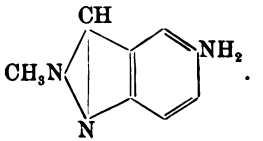
Die Untersuchungen sollten nun auf das *Oxy-5-indazol* ausgedehnt werden, das wie die *Oxy-6-verbindung* als Analogon des β-Naphtols erscheint. Aber alle Versuche, diese Verbindung aus dem *Amino-5-indazol* in der üblichen Weise herzustellen, sind bisher gescheitert. Beim Diazotieren und Verkochen erhielten wir ein leuchtend rotes Reaktionsprodukt mit allen Eigenschaften einer Azoverbindung. Die Umsetzung ist so verlaufen, wie es in einem analogen Falle in der Reihe des *N-Phenyl-pseudo-azimidobenzols* geschieht[1]), es hat sich das *Oxy-5-(azo-4,5'-indazol)* (IV) gebildet. Über den Reaktionsverlauf sind wir nicht im klaren. Daß teilweise entstandene Oxyverbindung mit unverändertem Diazoniumsalz in der stark schwefelsauren Lösung kuppeln sollte, ist wenig wahrscheinlich und überdies in dem korrespondierenden Falle aus der Reihe des Pseudoazimidobenzols experimentell als unrichtig erkannt. Kupplung an der Methingruppe des heterocyclischen Ringes, wie sie Bamberger[2]) und Noelting[3]) beobachtet haben, kommt auch nicht in Frage. Sie läßt sich nur in alkalischer oder schwach saurer Lösung verwirklichen, während in dem fraglichen Falle die Reaktion sich auch in sehr stark schwefelsaurer Lösung abspielt. Das *Oxy-6-indazol* gibt auch in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit Diazoniumsalzen keine Farbreaktion. Es bleibt nun noch die Möglichkeit einer Kupplung am Iminstickstoff. Sie scheidet aber aus, weil das *Methyl-2-amino-5-indazol* (V)[4]) beim Diazo-

[1]) Vgl. Mitteilung über Benzo-triazole.
[2]) A. 305, 298 (1898). [3]) B. 27, 2568 (1904).
[4]) v. Auwers (A. 437, 70 [1924]) bevorzugt die nachstehende

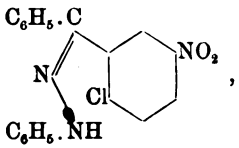
Digitized by Google

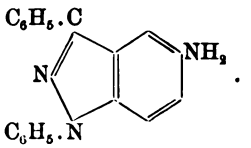
tieren und Verkochen ebenfalls in eine Oxyazoverbindung übergeht.

IV 

V 

Wir haben noch an einem weiteren Abkömmling des *Amino-5-indazols*, dem *Diphenyl-1,3-amino-5-indazol* (VII), die Umwandlung in die entsprechende Oxyverbindung versucht, aber auch hier ohne Erfolg. Das zur Darstellung des Aminoderivates benutzte *Diphenyl-1,3-nitro-5-indazol* wurde aus dem Phenylhydrazon des *Nitro-5-chlor-2-benzophenons* (VI) durch Abspaltung von Chlorwasserstoff gewonnen.

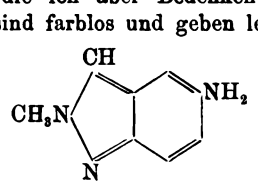
VI 

VII 

Die Leichtigkeit, mit der hier der Ringschluß erfolgt, ist insofern bemerkenswert, als das Phenylhydrazon des *Nitro-5-chlor-2-benzaldehyds* nach V. Meyer[1]) sich nicht zum Ringschluß bringen läßt, was wir bestätigen können.[2]) Bei Versuchen zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den

---

Formulierung, gegen die ich aber Bedenken habe. Beide *Amino-5-(N-methyl-indazole)* sind farblos und geben leicht beständige Diazo-



niumsalze. Das sind Eigenschaften, die man bei einem Aminochinonderivat nicht antreffen wird.

[1]) B. 26, 1253 (1893).

[2]) Genaueres vgl. Dissert. Tampke, Braunschweig 1922. Inzwischen haben Meisenheimer u. Senn bei dem Benzoylhydrazon den Ringschluß versucht. Hierbei ist er gelungen, aber auch nur schwer. (B. 59, 200 [1926]).

Digitized by Google

Oximen des *o-Chlor-benzaldehyds* und des *o-Chlor-benzophenons* hat V. Meyer ähnliches beobachtet, nur im letzten Falle bildet sich ein Indoxazen.

Wir haben die Hydrazonverbindung VI in zwei Formen — einer gelben und einer roten mit verschiedenen Schmelzpunkten — erhalten. Man könnte an *cis-trans*-Isomerie denken. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß beide anscheinend mit der gleichen Leichtigkeit in die Indazolverbindung überführbar sind.

Ein Bericht über *Ketochloride* und *Chinone* des *Indazols* findet sich am Schluß des experimentellen Teiles.

Beschreibung der Versuche.

1. Amino-5-indazol und Umwandlungsprodukte.

Amino-5-indazol.

Aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak in der gewöhnlichen Weise.[1]) Nadeln, Schmelzp. 181°. Die Verbindung ist inzwischen von v. Auwers und Lange[2]) beschrieben worden. Sie fanden den Schmelzpunkt 10° tiefer. Sehr gut läßt sich das Amin auch durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung bereiten.[1]) Dabei erhält man zunächst ein Zinkdoppelsalz und daraus über das schwer lösliche Sulfat das reine Amin.

Acetylverbindung. Aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 165°.

0,1047 g Subst.: 0,2357 g CO_2, 0,0474 g H_2O.

$C_9H_9ON_3$ Ber. C 61,7 H 5,2 Gef. C 61,4 H 5,0.

Methyl-1- und Methyl-2-(nitro-5-indazol).

Das Gemisch der Isomeren entsteht beim Methylieren des *Nitro-5-indazols* mit Dimethylsulfat. Noelting[3]) hat hierbei nur ein Alkylierungsprodukt erhalten. Er vermutete aber, daß sich ein isomeres nebenher bildet. Die Kon-

[1]) Ausführlich beschrieben in der Dissertation Tampke, Braunschweig 1922.

[2]) B. 55, 1172 (1922). [3]) B. 37, 2584 (1904).

Digitized by Google

stitution der beiden Isomeren steht nicht fest. Nach v. Auwers und Düesberg[1]) sollen sich bei der Alkylierung von Indazolen in alkalischer Lösung zur Hauptsache die 1-Alkylverbindungen bilden. Wir bezeichnen darum das in überwiegender Menge auftretende, niedriger schmelzende Reaktionsprodukt als das Methyl-1-derivat. Die Regel ist aber nicht ohne Ausnahmen[2]) und die Methyle können daher auch umgekehrt verteilt sein. Trennung: 1 Teil Gemisch wird in 20 Teilen Wasser aufgeschlämmt, auf 90° erwärmt und die Lösung von Ungelöstem getrennt. Zurück bleibt das rote *Methyl-2-nitro-5-indazol*, welches nach 2maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist. Schmelzp. 163°. Rote, sandige Krystalle. Hellrote Nadeln aus Wasser.

0,1550 g Subst.: 0,3067 g CO_2, 0,0520 g H_2O.

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. C 54,2 H 3,9 Gef. C 54,0 H 3,8.

Aus dem heißen, wäßrigen Filtrat fällt ein hellgelber, sehr voluminöser Niederschlag, welcher zuerst aus Wasser und dann aus Benzol–Benzin umkrystallisiert wird. Hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 129°. Es liegt das von Noelting beschriebene Isomere vor.

0,1319 g Subst.: 0,2603 g CO_2, 0,0459 g H_2O.

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. C 54,2 H 3,9 Gef. C 53,9 H 3,9.

Beide Isomere geben, mit Methyljodid in alkoholischer Lösung erwärmt, dasselbe *Jodmethylat*. Krystallisiert aus Eisessig in würfelförmigen Krystallen, aus Wasser in goldgelben, glitzernden Blättchen. Schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

0,1501 g Subst.: 0,1110 g AgJ.

$C_9H_{10}O_2N_3J$ Ber. J 39,80 Gef. J 39,97.

Methyl-2-amino-5-indazol (V).

Durch Reduktion des Nitro-indazols mit Eisenvitriol und Ammoniak. Krystallisiert aus Benzin oder aus Wasser, in dem es aber ziemlich leicht löslich ist, in zu Büscheln

[1]) B. 53, 1180 (1920).

[2]) Vgl. z. B. v. Auwers u. Schwegler, B. 53, 1219 (1920).

Digitized by Google

vereinigten Nadeln. Schmelzp. 105°. In Benzol und Alkohol leicht löslich.

0,1135 g Subst.: 27,4 ccm N (11°, 755 mm).

$C_8H_9N_3$ Ber. N 28,6 Gef. N 28,8.

Methyl-1-amino-5-indazol.

Darstellung wie beim 2-Derivat. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzin (70—80°). Farblose Nadeln, Schmelzp. 127°. In Alkohol und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Wasser und Benzin.

0,1199 g Subst.: 29,4 ccm N (14°, 753 mm).

$C_8H_9N_3$ Ber. N 28,6 Gef. N 28,9.

Oxy-5-(azo-4,5'-indazol) (IV).

18,2 g ($^1/_{10}$ Mol) schwefelsaures Amino-5-indazol werden in 300 ccm H_2O in der Wärme gelöst, mit 70 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und bei −3° mit 7 g Nitrit in 30 ccm H_2O tropfenweise diazotiert. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird etwas Tonpulver eingestreut und mit kleiner Flamme verkocht (4—5 Stunden). Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird mit der Hälfte des Volumens an gestoßenem Eis versetzt, von ausgeschiedenen braunen Produkten abfiltriert und mit eiskaltem Ammoniak neutralisiert. Das rote Produkt wird zunächst mit wenig Methylalkohol ausgekocht, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Zinnoberrote Krystalle. Bei 290° plötzliche Zersetzung ohne eigentliche Schmelzerscheinung. Wenig löslich in Alkohol, löslich in warmem Benzol und heißem Eisessig. Löslich in Alkali.

0,1267 g Subst.: 0,2800 g CO_2, 0,0452 g H_2O. — 0,0923 g Subst.: 23,2 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{14}H_{10}ON_6$	Ber.	C 60,4	H 3,6	N 30,2
	Gef.	„ 60,3	„ 4,0	„ 29,5.

Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 dargestellt. Goldgelbe Krystalle aus Eisessig. Schmelzp. 245° (unscharf).

0,0778 g Subst.: 14,55 N (13°, 740 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_6$ Ber. N 20,8 Gef. N 21,6.

Dimethyl-2,2'-oxy-5-(azo-4,5'-indazol) (analog IV).

Die Darstellung aus dem schwefelsaurem *Methyl-2-amino-5-indazol* erfolgt analog der vorher beschriebenen methylfreien Verbindung. Der Farbstoff wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 215°

Digitized by Google

unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzin. In Alkalien löslich.

0,0992 g Subst.: 0,2286 g CO_2, 0,0448 g H_2O. — 0,1256 g Subst.: 29,8 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}ON_6$	Ber.	C 62,7	H 4,6	N 27,4
	Gef.	„ 62,9	„ 5,0	„ 27,8.

Acetylverbindung. Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol; Schmelzpunkt 206°.

0,1585 g Subst.: 32,95 ccm N (13°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_6$ Ber. N 24,1 Gef. N 24,2.

2. Diphenyl-1,3-nitro-5-indazol und Derivate.

(*Nitro-5-chlor-2-benzophenon*)-*phenylhydrazon* (VI).

10 g Nitro-5-chlor-2-benzophenon werden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 4 g Phenylhydrazon und 1 g salzsaurem Phenylhydrazon versetzt und am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt gewinnt man am reinsten, wenn man den Alkohol langsam verdunsten läßt. Es besteht aus 2 Verbindungen. Zur Hauptsache ist eine in roten Tafeln krystallisierte entstanden, daneben in kleinen Mengen eine in gelben Nadeln auftretende. Es ist nur einmal gelungen, beide Verbindungen ganz rein zu erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol hatte sich die gelbe Verbindung völlig gesondert von der roten als dicke Krystallkruste abgesetzt. Die roten Krystalle schmelzen scharf bei 171°, die gelben bei 134°. Eine so völlige Trennung ist später nie wieder geglückt; die gelben Nadeln scheinen sich in die roten Tafeln umzuwandeln. Trotz häufigen Umkrystallisierens ließ sich aber der Schmelzpunkt der roten Verbindung nicht mehr über 135° hinaustreiben. Offenbar liegen zwei isomere Hydrazone vor. Die Analysensubstanz ist von dem roten bei 135° schmelzenden Produkt entnommen.

0,1568 g Subst.: 0,0640 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2N_3Cl$ Ber. Cl 10,1 Gef. Cl 10,1.

Aus beiden Formen entsteht mit Basen das

Digitized by Google

Diphenyl-1,3-nitro-5-indazol.

Eine Lösung von 1 Teil des Hydrazons in 50 ccm Alkohol wird heiß mit einer warmen Lösung von überschüssiger Natronlauge versetzt. Nach wenigen Sekunden ist die Reaktion beendet und das schwer lösliche Indazol scheidet sich sofort ab. Lange, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmelzp. 181°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Benzol.

0,1547 g Subst.: 0,4111 g Cl_2, 0,0591 g H_2O.

$C_{19}H_{13}O_2N_3$ Ber. C 72,4 H 4,1 Gef. C 72,5 H 4,3.

Diphenyl-1,3-amino-5-indazol (VII).

Wird durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür gewonnen. Es ist durch ein sehr schwer lösliches salzsaures Salz ausgezeichnet, das in Nadeln krystallisiert und bei 312° unter Zersetzung schmilzt. (Ber. Cl 11,0 Gef. Cl 10,3.)

Die freie Base wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser zu reinigen versucht. Das gelang aber nicht vollkommen, da das Krystallisierungsvermögen nur sehr gering ist. Das Schmelzen erfolgte unscharf zwischen 60 und 65°. Analysiert wurde darum nur die leicht rein zu erhaltende

Acetylverbindung. Krystallisiert aus Benzol-Benzin in Nadeln. Schmelzp. 163°.

0,1023 g Subst.: 11,2 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{21}H_{17}ON_3$ Ber. N 12,8 Gef. N 12,9.

Alle Versuche, die Aminoverbindung über das Diazoniumsulfat in die Oxyverbindung überzuführen, sind bisher, wie bei den anderen Amino-indazolen, mißglückt. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit des aus dem Amin entstehenden gelben

Diphenyl-1,3-diazoniumsulfat-5-indazol.

2,84 g Diphenyl-1,3-amino-5-indazol werden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 12 ccm H_2SO_4 (konz.) versetzt. Nach halbstündigem Stehen wird auf Eis gegossen, wobei sich das gelbe Diazoniumsulfat abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe Nadeln, die bei 165° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Durch längeres Kochen der wäßrigen (wie auch der alkoholischen) Lösung werden braune Produkte abgeschieden. Kuppelt mit R-Salz.

Digitized by Google

Der Schwefelbestimmung nach liegt das primäre Salz der Schwefelsäure vor.

0,1399 g Subst.: 0,08535 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{14}O_4N_4S$ Ber. S 8,1 Gef. S 8,3.

Diphenyl-1,3-chlor-4-amino-5-indazol.

Aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, wobei neben der Reduktion gleichzeitig Chlorierung eintritt. Auch bei der Reduktion mit Zinnchlorür tritt die Verbindung manchmal als Nebenprodukt auf. Krystallisiert aus Benzin in büschelförmigen Gebilden. Schmelzp. 149°. In Benzol und Alkohol leicht löslich.

0,0962 g Subst.: 0,0425 g AgCl.

$C_{19}H_{14}N_3Cl$ Ber. Cl 11,1 Gef. Cl 10,9.

Acetylverbindung. Aus Eisessig umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzp. 233—234°.

0,1505 g Subst.: 0,3855 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{21}H_{16}ON_3Cl$ Ber. C 69,7 H 4,5 Gef. C 69,9 H 4,6.

Diphenyl-1,3-oxo-5-pentachlor-4,4,6,7,7-indazol-tetrahydrid-4,5,6,7.

Eine Lösung von 3 g des salzsauren *Amino-5-diphenyl-indazols* in 27 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Salzsäure wird, mit Chlor gesättigt, 3 Tage stehen gelassen. Das bereits ausgeschiedene hellgelbe Produkt vermehrt sich auf Zusatz von verdünnter HCl noch bedeutend. Es wird abgesaugt mit verdünnter HCl gut durchgearbeitet und aus Benzin (60—80°) umkrystallisiert. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzen bei 159° unter Zersetzung.

0,1104 g Subst.: 0,1699 g AgCl.

$C_{19}H_{11}ON_3Cl_5$ Ber. Cl 38,5 Gef. Cl 38,1.

Bei der Reduktion des Ketochlorids mit Zinnchlorür–Eisessig entsteht ein schwer trennbares Gemisch von *Dichlor-* und *Trichlor-oxy-(diphenyl-indazol)*.

3. Chinolinverbindungen aus Amino-indazolen (mitbearbeitet von *M. Madjid.*).

(Pyrazolo-4',5') : 5,6-chinolin (II).

10 g *Amino-6-indazol*[1]), 10,8 g *Arsensäure*, 21,8 g *konz. Schwefelsäure* und 23,4 g *Glycerin* werden am Rückflußkühler

[1]) Im Gegensatz zu Nölting [B. 25, 3150 (1892)] fanden wir, daß sich die Reduktion des *Nitro-6-indazols* am leichtesten mit Zinn-

Digitized by Google

langsam bis zum Eintritt der Reaktion, die sich durch Aufschäumen kundgibt, erhitzt und 7 Stunden bei 136° in mäßigem Sieden erhalten. Dann wird das Reaktionsgemisch mit $^3/_4$ Liter Wasser verdünnt, einige Zeit stehen gelassen und abfiltriert. Man fällt im Filtrat mit Ammoniak das Chinolin aus, läßt den Niederschlag zur vollständigen Ausfällung 12—24 Stunden stehen, saugt ab, trocknet im Trockenschrank bei 100—120° und destilliert das Chinolin zur Trennung von harzigen Verunreinigungen im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 360° über. Das feingepulverte Produkt wird unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3,3 g. Schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 278°. In Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich, in Benzol, Benzin, Chloroform und Äther fast unlöslich.

0,1356 g Subst.: 0,3335 g CO_2, 0,0505 g H_2O. — 0,0414 g Subst.: 9,05 ccm N (19,5°, 744 mm).

$C_{10}H_7N_3$	Ber.	C 70,98	H 4,17	N 24,85
	Gef.	„ 71,12	„ 4,16	„ 24,97.

Jodmethylat. Durch mehrtägige Einwirkung von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Alkohol gelbe, büschelförmige Krystalle. Schmelzp. 220°.

0,1280 g Subst.: 0,0965 g AgJ.

$C_{11}H_{10}N_3J$ Ber. J 40,80 Gef. J 40,69.

Acetyl-2-diacetamino-6-indazol.

Nölting[1]) erhielt beim Kochen von *Amino-6-indazol* mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung. Wir fanden, daß sich schließlich ein Triacetylderivat bildet.

5 g *Amino-6-indazol* werden mit 30 g *Essigsäureanhydrid* unter Zusatz von 5 g wasserfreiem *Natriumacetat* 20 Stunden gekocht. Man gießt die Lösung in Wasser und krystalliert das Reaktionsprodukt wiederholt aus Wasser und zuletzt aus verdünnter Essigsäure um, bis die Verbindung den konstanten Schmelzp. 133° hat. Durch kurzes Aufkochen mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Essigsäure geht die Verbindung in das Monoacetylderivat mit dem Schmelzp. 248° über. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 184—185°.

---

chlorür bewerkstelligen läßt. Das Zinndoppelsalz wird durch Eingießen seiner Lösung in Natronlauge entzinnt.

[1]) B. 25, 3150 (1892).

Digitized by Google

0,093 g Subst.: 13,3 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 16,22 Gef. N 16,35.

Chlor-7-amino-6-indazol.

Acetylverbindung. 10 g des nach Nölting dargestellten *Monoacetyl-amino-6-indazols* werden in 200 ccm Eisessig gelöst. Unter Kühlung mit Wasser leitet man in die Lösung das aus 3,6 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelte Chlor ein. Die Chlorverbindung fällt direkt aus. Nach dem Absaugen wird aus Wasser umkrystallisiert. Farblose schuppenförmige Krystalle vom Schmelzp. 215°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzin, Benzol und Wasser. In Äther ist sie sehr schwer löslich. Ausbeute 10 g.

0,1446 g Subst.: 0,2675 g CO_2, 0,0496 g H_2O. — 0,1134 g Subst.: 20 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1113 g Subst.: 0,0771 g AgCl.

$C_9H_8ON_3Cl$	Ber.	C 51,55	H 3,85	N 20,05	Cl 16,93
	Gef.	„ 51,65	„ 3,93	„ 20,23	„ 17,13.

Zur Gewinnung der *freien Base* wird die Acetylverbindung in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 5 Teilen konz. Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbade abgedampft und das Amin mit Ammoncarbonatlösung gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird aus viel Wasser umkrystallisiert. Nadelförmige farblose Krystalle vom Schmelzp. 179°. Ausbeute 63 Proc.

In Alkohol, Eisessig und Äther leicht löslich, in Benzol und Wasser schwer, in Benzin und Chloroform noch schwerer.

0,1335 g Subst.: 0,1140 g AgCl.

$C_7H_6N_3Cl$ Ber. Cl 21,16 Gef. Cl 21,12.

Chlor-8-(pyrazolo-4',5'):7,6-chinolin (III).

5 g *Chlor-7-amino-6-indazol* werden mit 4,3 g *Arsensäure*, 8,6 g *konz. Schwefelsäure* und 9,2 g *Glycerin* 7 Stunden am Rückflußkühler bei 145° im Sieden erhalten. Man verdünnt nachdem mit Wasser, läßt einige Zeit stehen, filtriert ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak. Es fällt ein öliger Niederschlag. Derselbe wird mehrmals am Rückflußkühler mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit konz. Salzsäure verrieben. Das salzsaure Salz des Chinolins wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Dann wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt,

Digitized by Google

abfiltriert und mit Ammoniak versetzt, wobei ein gelber, flockiger Niederschlag, das freie Chinolin, ausfällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird es gereinigt. Die freie Base zeigt in ätherischer Lösung blaue Fluorescenz. Mit Pikrinsäure entsteht in alkoholischer Lösung ein gelbes, in Alkohol unlösliches Pikrat, das bei 250° schmilzt. Das salzsaure Salz aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, schmilzt bei 212° und krystallisiert in intensiv gelben Blättchen. Das freie Chinolin ist schwach gelb gefärbt, krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 228°. Löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Chloroform. In Benzin und Benzol ist es fast unlöslich.

0,1426 g Subst.: 0,3094 g CO_2, 0,0460 g H_2O. — 0,0707 g Subst.: 12,6 ccm N (18°, 756 mm). — 0,0915 g Subst.: 0,0648 g AgCl.

$C_{10}H_6N_2Cl$	Ber.	C 58,97	H 2,98	N 20,64	Cl 17,42
	Gef.	„ 59,19	„ 3,61	„ 20,80	„ 17,52.

Über Ketochloride und Chinone des Indazols;

von *R. Weldert.*[1])

Diese Arbeit ist von ähnlichen Gesichtspunkten aus unternommen wie die übrigen in dieser Mitteilung veröffentlichten. Zincke war bei seinen Untersuchungen über Ketochloride und Chinone in der Reihe des *Azimidobenzols* und des *Pseudoazimidobenzols*[2]) die auffällig große Übereinstimmung der hierbei gewonnenen Verbindungen mit den korrespondierenden Derivaten des Naphtalins aufgefallen und es sollte geprüft werden, ob das auch in der Reihe des Indazols so sei.

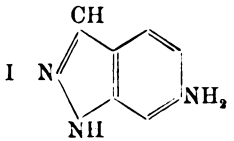
Als Ausgangsmaterial diente das *Amino-6-indazol* (I) bzw. dessen Zinndoppelsalz. In Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure chloriert, geht es in ein *Ketochlorid* über, das aber nicht rein erhalten werden konnte. Wird dieses

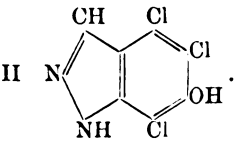
[1]) Dissertation Marburg 1901. Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Th. Zincke entstanden, auf dessen Wunsch sie an dieser Stelle veröffentlicht wird. Fries.

[2]) Literatur in der ersten Mitteilung.

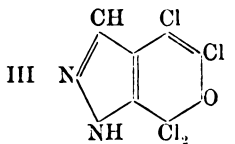
Digitized by Google

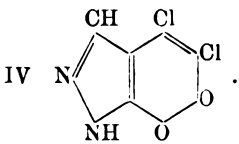
Ketochlorid reduziert, so entsteht ein *Trichloroxyindazol*, das ohne Zweifel durch Formel II auszudrücken ist.



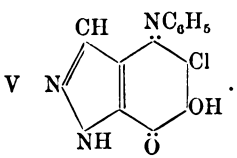


Beim Behandeln mit Chlor gibt das Trichlor-oxyderivat wieder das Ketochlorid, aus dem es entstanden ist, woraus man schließen darf, daß ihm die Formel III zukommt.





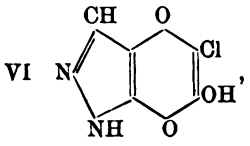
Durch Oxydation mit Salpetersäure geht das *Trichloroxyindazol* (II) in ein *Chinon* über, für welches Formel IV nicht zweifelhaft sein kann; es liegt in ihm ein Analogon des *Dichlor-β-naphtochinons* vor. Bei der Reduktion entsteht aus dem Chinon das zugehörige Brenzcatechinderivat, welches durch Salpetersäure wieder in das Chinon verwandelt werden kann. Gegen Anilin verhält sich das Dichlorindazol-chinon genau wie das *Dichlor-β-naphtochinon*; ein Chloratom wird durch den Rest NHC_6H_5 ersetzt und durch Umlagerung entsteht dann ein in Alkali lösliches p-Chinonderivat (V).



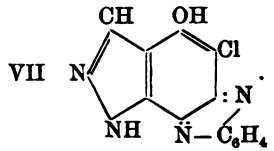
Mit Hilfe von Salzsäure läßt sich der Anilinrest abspalten und durch Sauerstoff ersetzen, man erhält das dem *Chloroxy-α-naphtochinon* entsprechende *Chlor-oxy-indazol-p-chinon* (VI), welches sich in Verbindung mit Salzsäure und Anilin abscheidet, wie dieses auch in der Azimidobenzol-

Digitized by Google

reihe beobachtet worden ist.[1]) Durch *Ortho-phenylendiamin* geht das Chloroxy-indazol-chinon in ein *Eurhodol* über (VII).

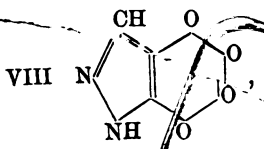


VI

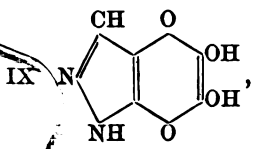


VII

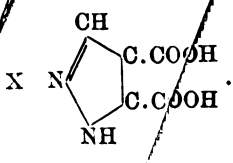
Salpetersäure wirkt oxydierend auf das *Chlor-oxy-indazol-chinon*, es entsteht ein *Tetraketoderivat* (Formel VIII), wie es auch in der Naphtalinreihe und in der Reihe des Azimidobenzols im analogen Fall geschieht. Leicht läßt sich dieses Tetraketon durch Behandeln mit Sodalösung in ein *Dioxyderivat* überführen (IX), eine eigenartige Reaktion, bei welcher, wie Versuche in der Azimidobenzolreihe gezeigt haben, Sauerstoff frei wird.[1]) Dieses *Dioxyderivat* entspricht dem *Isonaphtazarin*, dem es auch im Aussehen gleicht. Leicht entsteht aus dem *Tetraketon* durch Einwirkung von *o-Phenylendiamin* ein *Diazin*.



VIII



IX



X

Auch gegen Chlor verhält sich das *Chlor-oxy-indazol-chinon* (VI) wie das entsprechende Naphtalinderivat: es geht in ein *Dichlor-triketoderivat* über, welches mit o-Phenylendiamin unter Bildung eines *Azins* reagiert. Endlich ist noch der Einwirkung von Chlor auf das *Dichlor-indazol-chinon* (IV) zu gedenken. Eine Aufspaltung, wie sie bei dem entsprechenden Azimidobenzol-derivat beobachtet worden

[1]) Z[illegible] . 311, 277 (1900).

Digitized by Google

ist, findet nicht statt, es tritt sofort Oxydation zur *o-Dicarbonsäure* X ein.[1])

Beschreibung der Versuche.

Ketochlorid aus Amino-6-indazol.

Es entsteht durch Chlorierung des salzsauren Salzes oder einfacher des Zinndoppelsalzes, das bei der Reduktion von *Nitro-6-indazol* mit Zinn und Salzsäure gewonnen wird. Auf 1 g Zinndoppelsalz sind 5 g Eisessig und 1 g konz. Salzsäure zu verwenden. Die Einwirkung des Chlors tritt leicht ein. Man arbeitet am besten in kleinen Teilen, vereinigt dieselben nach vollendeter Sättigung und läßt über Nacht unter einer Chloratmosphäre in einem Kolben stehen. Das Ende der Einwirkung des Chlors ist erreicht, wenn der Bodensatz durchweg aus weißem Pinksalz besteht und die überstehende Chlorschicht nicht mehr absorbiert wird. Nun filtriert man vom Pinksalz ab und vertreibt das überschüssige Chlor. Die so bereitete Lösung wird für die Darstellung der beiden im folgenden beschriebenen Verbindungen verwandt. Das in ihr zweifellos vorhandene Ketochlorid rein abzuscheiden, ist nicht gelungen.

Trichlor-4,5,7-trioxy-6,6,7-indazol-dihydrid-6,7.

Die essigsaure Lösung des Ketochlorids wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und erhitzt. Ein einmaliges Aufkochen genügt; längeres Erhitzen ist schädlich, da unter Rötung der Lösung die Bildung eines o-Chinons eintritt. Nach dem Erkalten zieht man wiederholt mit

[1]) Trotzdem alle in dieser Mitteilung beschriebenen Reaktionen mit den in der Naphtalinreihe unter gleichen Umständen sich vollziehenden übereinstimmen, wäre es ein Irrtum, daraus zu folgern, das Indazol gehöre zu den naphtoiden Bicyclen. Wie ich schon in der ersten Mitteilung A. 389, 307 (1912) betonte, eignen sich die hier verwendeten Reaktionen nicht zur Entscheidung der Frage, ob ein Bicyclus naphtoid oder benzoid ist. Ich verweise auch auf die Bemerkung im letzten Absatz des allgemeinen Teiles der Mitteilung „Über Ketochloride und Chinone des Benzimidazols". Fries.

Digitized by Google

Äther aus. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse. Man löst aufs Neue in Äther und setzt einige Tropfen Benzin zu. Bei langsamem Verdunsten scheiden sich nun schneeweiße Krystalle ab, welche rasch abgesaugt und im Vakuum bei 70° getrocknet werden. Die Krystalle sintern bei 120° zusammen und schmelzen zwischen 155 und 160° unter Röten und Gasentwicklung. In Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, mittelmäßig in Chloroform, schwer in Benzin und Benzol.

0,1282 g Subst.: 0,1452 g CO_2, 0,0247 g H_2O. — 0,1211 g Subst.: 10,4 ccm N (12°, 754 mm).

$C_7H_5O_3N_2Cl_3$	Ber.	C 30,95	H 1,86	N 10,35	Cl 39,18
	Gef.	„ 30,90	„ 2,15	„ 10,16.	

Beim Erhitzen mit Wasser geht die Verbindung in das unten beschriebene o-Chinon über. Durch Reduktion erhält man aus ihr ein Brenz-catechinderivat.

Trichlor-4,5,7-oxy-6-indazol (II).

Zu der Lösung des Ketochlorids in Eisessig wird Zink hinzugegeben und das Ganze in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Es findet dabei unter heftiger Reaktion ein Farbenumschlag von gelb nach braunrot statt. Läßt die Reaktion nach, so setzt man einige Tropfen konz. Salzsäure hinzu und wartet, bis die rotbraune Farbe einer dunkelgelben Platz gemacht hat, was $1^1/_2$ Stunden dauert. Nun gießt man vom überschüssigen Zink ab und fällt das Trichloroxyindazol mit Wasser aus. Das gelbe Rohprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Löst sich in kochendem Wasser.

0,2052 g Subst.: 0,2699 g CO_2, 0,0307 g H_2O. — 0,2586 g Subst.: 26,4 ccm N (15°, 754 mm). — 0,1958 g Subst.: 0,3522 g AgCl.

$C_7H_3ON_2Cl_3$	Ber.	C 35,38	H 1,27	N 11,56	Cl 44,78
	Gef.	„ 35,88	„ 1,67	„ 11,92	„ 44,48.

Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft zuerst grün und dann braun. Durch Salpetersäure wird die Trichloroxy-verbindung zu einem o-Chinon oxydiert.

Digitized by Google

Diacetylverbindung. Aus Eisessig umkrystallisiert feine, farblose Nadeln, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

0,1468 g Subst.: 0,2207 g CO_2, 0,0291 g H_2O. — 0,1684 g Subst.: 0,2236 g AgCl.

$C_{11}H_7O_3N_2Cl_3$	Ber.	C 41,06	H 2,20	Cl 33,08
	Gef.	„ 41,01	„ 2,22	„ 32,82.

Dichlor-4,5-indazolchinon-6,7 (IV).

Das in wenig Eisessig suspendierte *Trichlor-oxy-indazol* wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure übergossen und erwärmt. Es geht mit roter Farbe in Lösung, aus der sich sogleich wieder das hellrote Reaktionsprodukt abscheidet. Zur Reinigung wird das Dichlor-o-chinon aus Eisessig, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, umkrystallisiert. Schöne rote Blättchen, welche beim Erhitzen über 350° verpuffen. In Benzol und Benzin schwer löslich, ziemlich schwer in Aceton und Alkohol.

0,1118 g Subst.: 0,1575 g CO_2, 0,0111 g H_2O. — 0,2100 g Subst.: 22,8 ccm N (12,6°, 758 mm). — 0,1445 g Subst.: 0,1911 g AgCl.

$C_7H_2O_2N_2Cl_2$	Ber.	C 38,71	H 0,93	N 12,97	Cl 32,67
	Gef.	„ 38,43	„ 1,11	„ 12,85	„ 32,70.

In kalter verdünnter Natronlauge löst sich das Chinon. Wird die Lösung erwärmt, so nimmt sie unter Gasentwicklung eine schmutzigbraune Farbe an. Auch Sodalösung zeigt eine Einwirkung. Es entsteht, wenn auch in geringerer Menge, das Monochlor-oxy-p-chinon des Indazols. Durch Zinnchlorür wird das Chinon zur Dichlordioxy-indazol reduziert. Mit Anilin entsteht eine Anilidoverbindung. Chlorkalklösung führt unter Ringsprengung die Bildung einer Dicarbonsäure herbei.

Dichlor-4,5-dioxy-6,7-indazol.

Es wird das o-Chinon möglichst fein zerrieben, in Wasser suspendiert und Zinnchlorür im Überschuß zugegeben. Das rote o-Chinon geht farblos in Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Brenzcatechinderivat ab.

Digitized by Google

Es bildet ein gelbweißes Pulver, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum oder gar nicht löslich ist. Oxydationsmittel verwandeln es in das Dichlor-o-chinon zurück.

Diacetylverbindung. Aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Nädelchen. Schmelzp. 243°.

0,1736 g Subst.: 0,2782 g CO_2, 0,0460 g H_2O.

$C_{11}H_8O_4N_2Cl_2$	Ber.	C 43,36	H 2,66
	Gef.	„ 43,71	„ 2,96.

Chlor-5-oxy-6-(indazolchinon-anil-4,7) (V).

Dichlor-o-chinon wird in Alkohol suspendiert, mit einigen Tropfen frisch destilliertem Anilin versetzt und kurze Zeit über freier Flamme erhitzt. Das schwer lösliche Anil scheidet sich als dunkler, voluminöser Körper aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Anilin gut mit Alkohol ausgewaschen. Das dunkelrot gefärbte *Anil* ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Von Alkali und Alkalicarbonat wird es ziemlich leicht gelöst und durch Salzsäure wieder unverändert ausgefällt.. Schmilzt über 300° unter Zersetzung.

0,1354 g Subst.: 0,2847 g CO_2, 0,0328 g H_2O. — 0,1229 g Subst.: 15,6 ccm N (10°, 752 mm).

$C_{13}H_8O_2N_3Cl$	Ber.	C 57,02	H 2,92	N 15,39
	Gef.	„ 57,35	„ 2,71	„ 15,10.

Chlor-5-oxy-6-indazolchinon-4,7 (VI).

Das *Oxy-chinonanil* wird mit absolutem Alkohol (5 Teilen) und konz. Salzsäure (1 Teil) am Rückflußkühler solange erhitzt, bis alles Anil in Lösung gegangen ist. Die tiefrote Lösung wird dann auf die Hälfte eingeengt, mit Wasser versetzt und nochmals aufgekocht. Es fällt ein hellgelber Körper aus, das freie Monochloroxy-p-chinon des Indazols. Von anhaftendem Anilin befreit man durch Waschen mit Alkohol, Eisessig und schließlich mit Wasser. So gereinigt, bildet es ein hellgelbes, krystallines Pulver, welches beim Erhitzen über 200° allmählich eine rote Farbe annimmt.

Digitized by Google

Über 300° erhitzt, tritt Verpuffung ein. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Salpetersäure (1,4) oxydiert zum Tetra-oxo-indazol-tetrahydrid (VIII).

0,1537 g Subst.: 0,2399 g CO_2, 0,0232 g H_2O. — 0,1485 g Subst.: 16,9 ccm N (12°, 758 mm). — 0,1634 g Subst.: 0,1175 g AgCl.

$C_7H_3O_3N_2Cl$	Ber.	C 42,31	H 1,52	N 14,14	Cl 17,85
	Gef.	„ 42,59	„ 1,69	„ 14,60	„ 17,78.

Das Natriumsalz und das Kaliumsalz bilden glänzende Krystalle von tiefvioletter Farbe, die sich kirschrot in Wasser lösen.

Monoacetylverbindung. Farblose Nadeln, Schmelzp. 174°.

0,1783 g Subst.: 0,1055 g AgCl.

$C_9H_5O_4N_2Cl$ Ber. Cl 14,76 Gef. Cl 14,43.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das dunkelbraune, aus Alkohol umkrystallisierbare Anilinsalz des Oxy-chinons. Es verbindet sich nämlich mit Chlorwasserstoff zu einer gelben, recht beständigen Verbindung $C_{13}H_{11}O_3N_3Cl_2$. Aus Methylalkohol, dem einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt sind, krystallisiert sie in hellgelben Täfelchen. In kaltem Wasser ist sie unverändert löslich. Beim Erhitzen der Lösung tritt Zersetzung ein, und es scheidet sich das freie Monochloroxy-p-chinon ab.

Dichlor-5,5-trioxo-4,6,7-indazoltetrahydrid 4,5,6,7.

Wird in die Suspension von Monochloroxy-p-chinon (VI) in Eisessig ein kräftiger Chlorstrom geleitet, so löst sich das Oxychinon allmählich auf. Nach dem Verdunsten des Eisessigs hinterbleibt die Trioxoverbindung als krystallinischer Rückstand. Derselbe wird aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisiert. Weiße Nädelchen, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig, Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Benzin schwer löslich. Der Körper hält 1 Mol. Wasser hartnäckig fest. Erst durch mehrtägiges Trocknen bei 120° verliert er es. (Ber. H_2O 7,16, Gef. 7,19).

0,1320 g Subst.: 0,1740 g CO_2, 0,0102 g H_2O. — 0,1846 g Subst.: 19,2 ccm N (12°, 740 mm). — 0,1348 g Subst.: 0,1647 g AgCl.

Digitized by Google

$C_7H_2O_3N_2Cl_2$	Ber.	C 36,06	H 0,87	N 12,05	Cl 30,43
	Gef.	„ 35,96	„ 0,86	„ 12,17	„ 30,39.

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Erhitzt man molekulare Mengen des Dichlortriketons und o-Phenylendiamen in alkoholischer Lösung, so entsteht eine Chinoxalinverbindung (VII). Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet sie gelbe Nädelchen, welche über 300° unter Zersetzung schmelzen.

0,1567 g Subst.: 24,4 ccm N (12°, 744 mm).

$C_{13}H_6ON_4Cl_2$ Ber. N 18,40 Gef. 18,38.

Tetraoxo-4,5,6,7-indazoltetrahydrid-4,5,6,7 (VIII).

Monochloroxy-p-chinon (VI) wird mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (1,4) auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Da die eintretende Reaktion sehr heftig ist, empfiehlt es sich, in kleinen Portionen zu arbeiten. Das Tetraketon scheidet sich beim Erkalten der Lösung in feinen gelblichweißen Krystallen ab. Eine weitere Abscheidung erfolgt durch langsames Abdunsten der Lösung. Eindampfen der Mutterlauge ist zu vermeiden, da Nebenreaktionen unter Bräunen der Lösung unvermeidlich sind. Ausbeute 30 Proc. d. Th. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Wasser, nur wenig löslich. Zur Reinigung wurde mit heißer, jedoch nicht kochender, verdünnter Salpetersäure (1,2) behandelt und bis zur völligen Lösung des Tetraketons tropfenweise konz. Salpetersäure (1,48) zugesetzt. Beim Erkalten krystallisieren kleine durchsichtige Nadeln aus, die über 300° unter Zersetzung schmelzen.

0,1554 g Subst.: 0,2682 g CO_2, 0,0156 g H_2O. — 0,1791 g Subst.: 24,3 ccm N (11°, 750 mm).

$C_7H_2O_4N_2$	Ber.	C 47,17	H 1,13	N 15,77
	Gef.	„ 47,08	„ 1,12	„ 15,60.

Versetzt man das Tetraketo-tetrahydroindazol mit Natronlauge, so geht es mit blauer Farbe in Lösung unter Bildung der unten beschriebenen Dioxyketoverbindung. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet die Farbe, indem Oxydation eintritt. Versetzt man jedoch zeitig mit Salzsäure, so scheidet sich das Dioxy-p-chinon in roten Flocken aus. Kochen mit Wasser verändert das Tetraketon

Digitized by Google

nicht, im Gegensatz zu der korrespondierenden Verbindung in der Naphtalinreihe. Gegen Chlor zeigte sich das Tetraketon unempfindlich.

Einwirkung von *o-Phenylendiamin.* Kocht man die alkoholische Suspension des Tetraketohydroindazols einige Zeit mit o-Phenylendiamin, so scheidet sich alsbald das Diazin des Tetraketons als grauweißes Pulver aus. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Schmilzt unter Zersetzung über 300°.

0,1235 g Subst.: 27,8 ccm N (12°, 744 mm).

$C_{19}H_{10}N_6$ Ber. N 26,23 Gef. N 26,27.

Dioxy-5,6-indazolchinon-4,7 (IX).

Wird fein gepulvertes Tetraketohydroindazol mit 10-proc. Sodalösung versetzt, so löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe. Beim Ansäuern verschwindet die Farbe unter Ausscheidung roter Flocken. Das Dioxy-p-chinon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Zur Reinigung wurde es in Ammoniak gelöst und mit HCl gefällt, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Es bildet, so gereinigt, ein ziegelrotes Pulver, welches bei 290° unter Zersetzung schmilzt.

0,1439 g Subst.: 0,2454 g CO_2, 0,0301 g H_2O. — 0,2637 g Subst.: 33,9 ccm N (11°, 756 mm).

$C_7H_4O_4N_2$	Ber.	C 46,64	H 2,24	N 15,59
	Gef.	„ 46,52	„ 2,34	„ 15,36.

In seinen Reaktionen zeigt das Dioxy-p-chinon große Ähnlichkeit mit dem Isonaphtazarin. Beide Körper bilden blaue Alkalisalze, welche in Wasser leicht löslich sind. Die tiefblaue Färbung verschwindet nach einiger Zeit. Durch Oxydationsmittel wird die Tetraoxyverbindung zurückgebildet.

Pyrazol-dicarbonsäure-4,5 (X).

Man reibt das *Dichlor-4,5-indazolchinon-6,7* mit Chlorkalklösung gut an. Es beginnt unter Erwärmen der Lösung eine lebhafte Gasentwicklung. Die Temperatur soll 12° nicht übersteigen. Das Chinon geht in Lösung; die zuerst auftretende rote Färbung verschwindet bald. Säuert man

Digitized by Google

nun mit konz. Salzsäure an, so scheidet sich ein Teil der Dicarbonsäure in weißen Flocken aus. Die Hauptmenge erhält man durch Ausäthern der Lösung.

Eisessig nimmt in der Wärme etwas auf. Salzsäure sowohl, wie Salpetersäure (1,2) lösen in der Wärme gut. Aus letzterer läßt sich die Säure umkrystallisieren. Farblose Nadeln, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen.[1])

0,1099 g Subst.: 0,1599 g, 0,0230 g H_2O.

$C_5H_4O_4N_2$	Ber.	C 38,44	H 2,58
	Gef.	„ 38,20	„ 2,42.

Für Stickstoff wurden zu hohe, aber nicht konstante Werte gefunden.

[1]) v. Pechmann, der die gleiche Dicarbonsäure auf andere Weise erhielt, fand 260°. Die Art des Erhitzens wird bei der sich leicht zersetzenden Verbindung diesen Unterschied verursachen. B. 32, 2299 (1899); 33, 630 (1900).

Berichtigungen.

Bd. 452, S. 155 muß es heißen $[\alpha]_D^{i^0}$ statt $[\alpha]_D^{i}$.

Bd. 454, S. 338 muß es im Titel Zinn statt Blei heißen.

(Geschlossen am 14. Mai 1927.)

Digitized by Google

UNIVERSITY OF
JUN 15 1927
LIBRARY

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 454, Heft 2 u. 3.

Ausgegeben am 27. Mai 1927.

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

K. Fries, Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphtalin. III. Mitteilung 121

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Schriftleitung besorgt Geh. Rat Prof. Heinrich Wieland, München, Arcisstraße 1.

30 Sonderabzüge werden den Verfassern umsonst geliefert, eine größere Zahl unter Berechnung.

Der Vorzugsabonnementspreis beträgt für jede Gruppe von 4 Bänden (z. B. 449—452 usw.) von jetzt ab M. 36.—. Einzelne Bände kosten M. 10.— Die Preise gelten für In- und Ausland bei direkter portofreier Zusendung jedes Heftes sofort nach Erscheinen.

Copyright 1927 by Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Schriftleitung behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegen laufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die **Korrekturen rasch zu erledigen.** Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrags.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. **Methyl-naphtyl-keton,** nicht „Methylnaphtylketon".

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern numeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Die Wiedergabe der **Analysen** ist von Band 480 an in der Schreibweise festgelegt. Wenn für dieselbe Substanz mehrere Analysen gleicher Art gebracht werden, empfiehlt sich die Anordnung gemäß folgendem Beispiel: 0,1270, 0,1404, 0,1176 g Subst.: 0,2854, 0,3062, 0,2459 g CO_2, 0,0903, 0,1244, 0,0990 g H_2O.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Schriftleitung.

Für die nächsten Hefte sind Beiträge eingegangen von:

H. v. Euler und Josephson (2), Sven Bodforss, A. Skita und Wulff, W. Hückel, L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, K. Hess u. Mitarb. (8), A. Benz u. Räth, H. Lecher, B. Helferich u. H. Rauch, B. Helferich u. W. Klein, H. Meerwein, R. Kuhn u. Mitarb. (2), H. Rheinboldt u. M. Dewall, St. Goldschmidt u. Mitarb. (2), F. Michael, W. Hieber u. F. Sonnekalb, J. Meisenheimer, A. Fromm, O. Dimroth u. H. Roos.

Schwefel- und Stickstoffstudien

von

Dr. F. RASCHIG

VIII, 312 Seiten 8°
Format und Ausstattung wie Liebigs Annalen

M. 8.—, geb. Halbl. M. 9.—; Ausland M. 8.50, geb. M. 9.50
(einschließlich Postzusendung)

Das Resultat einer fast 40jährigen Forschertätigkeit. Von den 24 Abschnitten, aus denen das Werk besteht, seien diejenigen über das Monochloramin, Nitroxyl, Hydroxylamin, dessen Sulfosäuren und deren Oxydation besonders hervorgehoben.

... Der Verfasser ist nicht nur ein erfolgreicher Großindustrieller, sondern er besitzt auch die echte Gabe der wissenschaftlichen Forschung in ganz außerordentlichem Maße. Seine Arbeiten umfassen die einfachen Verbindungen des Schwefels und Stickstoffes und ihre vielfachen Kombinationen untereinander. Es sind Forschungen origineller Art, für deren Sammlung wir nur dankbar sein dürfen.
„Chemiker-Zeitung"

... His classical researches on the compounds of nitrogen and sulphur are of the greatest interest and technical value. Most of this work is hardly mentioned in the textbooks, and it is very convenient to have it summarised in this way. The style is interesting, and the descriptions of the experiments so clear that the reviewer could not resist the repetition of some of them ....
„Chemistry and Industry Review"

Zu beziehen unter gleichzeitiger Überweisung des Betrages vom

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., Corneliusstr. 3, BERLIN W. 10

(Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin NW 7, Nr. 152 75)

VERFAHREN, NORMEN UND TYPEN

für die Prüfung der Echtheitseigenschaften
von Färbungen auf

Baumwolle, Wolle und Seide

Herausgegeben von der „Echtheitskommission" der Fachgruppe
für Chemie der Farben- und Textilindustrie
im Verein Deutscher Chemiker

3. erweiterte Ausgabe (1926)

39 Seiten 8° — In steifem Umschlag
Preis M. 3.— (einschließl. Postzusendung)

Zu beziehen unter gleichzeitiger Überweisung des Betrages vom

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstraße 3, Berlin W. 10
(Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin NW 7, Nr. 15275)

Alphabetisches Verzeichnis
von

TRIVIALNAMEN DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

mit den dazugehörigen

BRUTTOFORMELN

(umfassend die Literatur von Januar 1910 bis Februar 1926)

zusammengestellt von der

Redaktion des Chemischen Zentralblattes

63 Seiten 8°, 3 spaltiger Satz
Preis M. 3.— (einschließl. Postzusendung)

Zu beziehen unter gleichzeitiger Überweisung des Betrages vom

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstraße 3, Berlin W. 10
(Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin NW 7, Nr. 15275)

Metzger & Wittig, Leipzig